Über die Zersetzung von Mineralöl beim Erhitzen unter Druck.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

von

ERICH SCHÜLKE
aus Friedrichshafen a. B.

Karlsruhe 1916.
J. Langs Buchdruckerei, Waldstraße 13.

Über die Zersetzung von Mineralöl beim Erhitzen unter Druck.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

von

ERICH SCHÜLKE
aus Friedrichshafen a. B.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Karlsruhe 1916.
J. Langs Buchdruckerei, Waldstraße 13.

Von der Fakultät angenommen am 24. Juli 1914.

Referent: Prof. Dr. W. Wislicenus.

MEINEN LIEBEN ELTERN

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553613_0077

Die vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Institut der Techn. Hochschule »Fridericiana« zu Karlsruhe in der Zeit vom S.-S. 1913 — S.-S. 1914 ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Geheimerat Professor Dr. H. Bunte, dem Direktor des Instituts, für das mir während meiner Arbeitszeit stets erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank sagen.

Herrn Prof. Dr. L. Ubbelohde spreche ich für die Stellung der Aufgabe sowie die mir jederzeit zu Teil gewordene wertvolle Beratung und Anteilnahme meinen herzlichsten Dank aus.

Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus danke ich vielmals für die freundliche Übernahme des Referates der vorliegenden Arbeit wie für das Interesse, welches er mir seit meiner ersten Studienzeit entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Aufgabe der Arbeit 13

Übersicht über die Versuchsausführung 14

Experimenteller Teil 16

Beschreibung der verwendeten Apparatur 16

Inbetriebsetzung des Apparates bei den einzelnen Versuchen . . . 23

Untersuchung der Reaktionsprodukte 24

Ergebnisse 28

Abhängigkeit von der Temperatur 28

Abhängigkeit von zugemischten Fremdgasen

Blaugas 45

Wasserstoff 46

Abhängigkeit von der Natur des Öles 58

Einfluß von Kontaktsubstanzen 60

Zusammenfassung 62

Einleitung.

Das Verhalten der Kohlenwasserstoffe des Erdöls beim Erhitzen unter wechselnden Bedingungen genau zu kennen ist sowohl für die Frage der Erdölbildung wie für die Technik von Interesse. Diese Aufgabe ist bereits Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen, zumal sich in letzter Zeit auch die Technik lebhaft mit der Frage der Darstellung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe aus höher molekularen Destillaten beschäftigt.

Die beiden technisch bedeutenden Prozesse der Crackdestillation und Ölgasdarstellung finden ihre Grundlage in der Eigenschaft der Erdölkohlenwasserstoffe, sich beim Erhitzen je nach den Bedingungen mehr oder minder stark zu zersetzen. Bei der Crackdestillation sucht man aus höher molekularen Kohlenwasserstoffen eine möglichst hohe Ausbeute an Spaltstücken mittlerer Größe, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, zu erzielen, dagegen die Bildung von Gas und Koks möglichst zu beschränken. Die Ölgasdarstellung hingegen unterscheidet sich von der Crackdestillation dadurch, daß sie gerade die Abspaltung der Endglieder begünstigt, um eine möglichst hohe Gasausbeute zu erzielen.

Die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe stellt eine Reihe von nebeneinander verlaufenden Reaktionen dar, deren Mechanik sehr schwierig zu erkennen ist. Ein Molekül zerfällt nach der Art der Einwirkung in verschiedene Spaltstücke gesättigten und ungesättigten Charakters, von denen die letzteren sich unter Umständen wieder zu neuen Molekülen zusammenschließen, die dann wieder von neuem der Zersetzung unterliegen können. Die Art dieser Vorgänge ist naturgemäß in erster Linie durch die Natur der Kohlenwasserstoffe bedingt, außerdem spielen Temperatur und Reaktionsdauer eine große Rolle, und auch dem Druck maß man bisher immer große Bedeutung bei. Kontaktstoffe und Fremdgase beeinflussen die Reaktion ebenfalls.

Im Folgenden soll die Einwirkung dieser einzelnen Faktoren kurz besprochen werden.

Im allgemeinen werden die höheren Kohlenwasserstoffe leichter zersetzt als die niedrig molekularen, die ungesättigten leichter als die gesättigten. Dies gilt sowohl in der Paraffinreihe als auch für die ringförmigen Körper von Naphten-, Terpen- oder Benzolstruktur.

Berthelot[1]) entwickelte bereits eine Theorie über die Vorgänge bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Die Abspaltung des Wasserstoffs aus dem Methanmolekül bei seiner Polymerisation zu Acetylen sowie die direkte Vereinigung mehrerer Acetylenmoleküle bildet die Grundlage seiner Erklärung für die pyrogenen Reaktionen. Er mißt dem Acetylen als Körper mit sehr hoher Polymerisationsfähigkeit eine große Bedeutung bei den pyrogenen Reaktionen bei, und meint, daß der freie Kohlenstoff niemals durch direkte Abspaltung, sondern lediglich bei Kondensationsvorgängen entstände.

Lewes[2]) legt im Gegensatz zu Berthelot den Spaltreaktionen den größeren Wert bei. Seiner Ansicht nach kondensiert sich das Acetylen bei mittleren Temperaturen sehr stark, zerfällt aber bei höheren völlig in die Elemente. Er führt die Koksbildung demnach in erster Linie auf Acetylenzerfall zurück.

Diese Forscher haben sich hauptsächlich mit der Zersetzung niederer Glieder der Kohlenwasserstoffketten beschäftigt. Über die Zersetzung von Erdölkohlenwasserstoffen liegt ebenfalls eine Reihe früherer Arbeiten vor.

Krämer und Spilker[3]) wiesen nach, daß die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, wie allgemein aliphatische Verbindungen in weit höherem Maße der Zersetzung zugängig sind als Naphtene gleicher Molekülgröße:

Die Spaltbarkeit nimmt zu mit der Anzahl der Doppelbindungen im Molekül. Am widerstandsfähigsten sind die niedrig molekularen gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die sauerstoffhaltigen

---

[1]) Ann. de chim. et phys. 65—69.

[2]) Trans. Chem. Soc. 69 (1892), 322.
Proc. Royal Soc. 55 (1894) 90, 57 (1905), 394, 450
Bone, Verbr. u. pyrog. Zers. v. Kohlenwasserstoff. Journ. f. Gasbeleuchtung (1908), 803.

[3]) Engler-Höfer, Das Erdöl I, 568.

Körper, Fettsäuren, wachsartige Verbindungen im Erdöl werden leicht unter CO- und CO_2- Bildung zersetzt.

Thorpe und Young[1]) kommen gelegentlich ihrer Untersuchung über das Verhalten von Paraffinen beim Erhitzen zu dem Schluß, daß sich ein Paraffinkohlenwasserstoff spaltet in einen Paraffinkohlenwasserstoff von geringerem Kohlenstoffgehalt und ein Olefin, z. B.:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \; CH_3 = CH_3 \cdot CH_3 + CH_2 : CH_2$$

Engler[2]) mit Jezioranski stellte fest, daß die rückständigen Anteile stets wasserstoffärmer sind, mit Grüning und mit Schneider, daß die abgespaltenen leichteren Teile gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, also wasserstoffreicher sind.

Graefe[3]) stellte eine starke Erhöhung der Jodzahl beim Destillieren von Paraffinen unter Atmosphärendruck fest, was mit obiger Auffassung übereinstimmt.

Krämer[4]) gründet seine Auffassung über die Mechanik der Reaktionen beim Crackprozeß auf seine Untersuchungen über die Druckdestillation des Phenylxylyläthans. Er beobachtete zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen:

1. eine Ringschließung unter Wasserstoffabgabe:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 = C_6H_4 \begin{cases} CH \\ | \\ CH \end{cases} C_6H_3 \cdot CH_3 + CH_4 + H_2$$

2. unter Wasserstoffaufnahme eine Spaltung in der Mitte der Kette:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$$

Bei der hohen Zersetzungstemperatur des technischen Crackprozesses läßt sich nach ihm der Zerfallsvorgang primär nicht mehr verfolgen, da der Zerfall bereits bis zu kleineren Spaltstücken fortgeschritten sei, jedenfalls fände man jedoch einen erheblichen Teil der erwarteten Olefine im Destillat.

Zaloziecki[5]) findet bei Destillation von Rohölen verschiedener Herkunft stets eine Abnahme der ungesättigten Kohlenwasserstoffe

[1]) Ann. chem. pharm. 165, 1.
[2]) Ber. 30 (1897) 2908 ff.
[3]) Petroleum 2, 280. (1907).
[4]) Petroleum 3, 894. (1908).
[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. (1897), 622.

im Destillat; er destillierte jedoch nur bis 300° und fand im Rückstande eine Zunahme der ungesättigten Körper.

Armstrong und Miller[1]) untersuchten das Verhalten von Erdölkohlenwasserstoffen unter Atmosphärendruck bei höheren Temperaturen. Sie erhielten viel Gas neben flüssigem Destillat, in dem sie Olefine (bis n-Heptylen), Benzol und höhere aromatische Homologen fanden.

Aus den vorstehenden Arbeiten ist es kaum möglich, ein einheitliches Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe beim Erhitzen in Bezug auf Zu- und Abnahme der ungesättigten Verbindungen herzuleiten.

Engler[2]) kommt zu dem Schluß, daß es von den Mengenverhältnissen an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Ausgangsmaterial abhängt, ob die Spaltung zu Gunsten der einen oder der anderen Körperklasse verlaufe; nach ihm kommen für die Bildung der verschiedenen Produkte lediglich zwei Gruppen von Reaktionen in Betracht: die Spaltreaktionen und die Kondensationen.

Ein gesättigter Kohlenwasserstoff kann bei seiner Zersetzung nur gespalten werden, und zwar entweder in zwei ungesättigte Moleküle oder in ein ungesättigtes und ein gesättigtes Molekül. Ein ungesättigtes Molekül kann bei der Spaltung nur zwei ungesättigte Spaltstücke ergeben. Durch Kondensation können nur ungesättigte Moleküle zu neuen höhermolekularen gesättigten oder auch ungesättigten Molekülen zusammentreten.

Maßgebend für die entstehenden Produkte ist demnach zweifellos die Natur des Ausgangsöls.

Von den weiteren Faktoren, die den Gang der Zersetzung des Erdöls beeinflussen, ist die Temperatur, auf welche die Kohlenwasserstoffe erhitzt werden, von Wichtigkeit. Die niederen Kohlenwasserstoffe des Erdöls sind, wie bereits oben erwähnt, am beständigsten. So gelang es Haber[3]) mit Hexan bei 600 800° lediglich eine Wasserstoffverschiebung, bei 900° erst eine Wasserstoffabspaltung nachzuweisen.

[1]) Chem. Soc. Journ. (1886), 74.
[2]) Engler-Höfer, Erdöl 1, 568.
[3]) Ber. **29** (196), 2691. Hab.-Schr. Karlsruhe (1896), 11.

Engler und Spanier[1]) untersuchten amerikanische Leuchtölfraktionen auf ihre Wasserstoffabspaltung hin und konnten erst bei 470 – 480° geringe Wasserstoffentwicklung nachweisen.

Hempel[2]) kommt gelegentlich seiner Arbeiten über Ölvergasung zu dem Schluß, daß die Temperatur die Reaktion quantitativ, jedoch nicht qualitativ beeinflusse. Daß dies jedoch nur für die von ihm verwendeten hohen Temperaturen über 700° richtig sein kann, ergibt sich aus vorliegender Arbeit.

Ein weiterer Faktor, dem für die Zersetzung Bedeutung beigemessen wird, ist der Überdruck, unter dem die Zersetzung stattfindet. Im folgenden sollen deshalb die früheren Arbeiten die sich mit der Zersetzung unter Druck beschäftigten kurz besprochen werden.

Leider wurden alle vorliegenden Arbeiten unter Druck bei Temperaturen ausgeführt, die nur wenig über dem Siedepunkt des Ausgangsmaterials lagen.

So erhitzten Thorpe und Young[3]) ein Paraffin (Schmelzpunkt 41,5°) im geschlossenen Rohr bei 200°. Sie erhielten wie Zaloziecki,[4]) der Erdöle auf 200 –250° im geschlossenen Rohr erhitzte, bedeutende Menge ungesättigter Olefine.

Engler und Halmay[5]) haben bei Endtemperaturen von 430 –460° unter Drucken von 106 – 128 Atm. gearbeitet. Bei mehrmaliger Wiederverarbeitung des unangegriffenen Materials (Bakuer Zylinderöl vom spez. Gewicht 0,9290) erhielten sie 52,6 Vol. % bis 180° übergehende Zersetzungsöle, die 20—25 % ungesättigte, mit H_2SO_4 absorbierbare Bestandteile enthielten.

Ubbelohde und Philippide[6]) haben gezeigt, daß der Druck, unter dem die Zersetzung ausgeführt wird, bei 600° Zersetzungstemperatur von keinem Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist. Philippide verwandte die über 200° siedende Fraktion eines amerikanischen Leuchtöles (spez. Gewicht 0,8154) und arbeitete bei Drucken bis zu 20 Atm. Auf seine Resultate wird später näher eingegangen werden. Die Zersetzungen nehmen wesentlich anderen Verlauf, sobald die Öldämpfe während der Reaktion Kontaktstoffen ausgesetzt werden. Unter dem

[1]) Diss. Karlsruhe (1910). Engler-Höfer 1, 574.
[2]) Diss. Karlsruhe (1909), 58.
[3]) a. a. O.
[4]) Zeitschrift. f. angew. Chem. (1897), 619.
[5]) Ber. **43** (1910), 488.
[6]) Diss. Karlsruhe (1914).

Einfluß solcher Kontaktstoffe, der wohl wesentlich auf eine Oberflächenwirkung zurückzuführen sein dürfte, spalten die Öle bereits bei 200° Wasserstoff ab.

Bereits die Arbeiten von Ochsenius, Heusler[1]) und Aschan,[2]) sowie von Engler und Routala[3]) zeigen die spezifische Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Zersetzung des Erdöls.

Auch die Arbeiten von Sabatier und Senderens über die Kontaktwirkung der Metalle ergaben das Resultat, daß die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Kontaktstoffen bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen verläuft als ohne diese.

Die Arbeiten von Ubbelohde mit Woronin und Philippide[4]) behandeln spezifische Einwirkung von Kontaktstoffen auf die Zersetzung und betrachten die Beeinflussung durch Fremdgase (Stickstoff und Wasserstoff) bei Atmosphärendruck. Ohne Kontaktstoffe tritt merkliche Wasserstoffabspaltung erst bei viel höherer Temperatur auf als bei Anwesenheit solcher Stoffe. Bei Erhöhung des H_2-Partialdruckes überwiegt die Anlagerung des Wasserstoffs über die Abspaltung, wobei die Autoren darauf aufmerksam machen, daß es sich nicht um einfache reversible Reaktionen handelt.

Ubbelohde und Philippide[5]) untersuchten daraufhin das Verhalten verschiedener Katalysatoren unter Druck bei einer Temperatur von 600°. Sie verwandten Kaolin und Fullererde als Kontaktsubstanzen. Der günstige Einfluß der Fullererde veranlaßte ihre Beibehaltung bei der vorliegenden Arbeit.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. (1896), 288, 318.
[2]) Lieb. Ann. **324** (1903), 1.
[3]) Ber. **42,** 4610, und **43,** 388.
[4]) Petroleum, 7 (1912) 9, 334, 1233.
[5]) Dissertation von Philippide, Karlsruhe (1914).

Aufgabe der Arbeit.

Durch die oben genannten Arbeiten von Ubbelohde und Philippide wurde bereits nachgewiesen, daß bei einer Temperatur von 600° der Druck keine spezifische Einwirkung hat. Dies Ergebnis steht mit den früheren Arbeiten in Widerspruch. Unter der Annahme, daß die früheren Untersuchungen richtig sind, halten die genannten Autoren es für möglich, daß sie von den eigenen deshalb abweichen, weil sie bei niederer Temperatur ausgeführt worden sind und weil vielleicht bei niederen Temperaturen die Reaktionen mit hohen Temperaturkoeffizienten gegenüber einer evtl. spezifischen Einwirkung des Druckes zurücktreten.

Es wurde deshalb für die vorliegende Arbeit in Aussicht genommen, diese Versuche auch bei niederen Temperaturen durchzuführen. Außerdem sollte durch Verwendung eines anderen Ausgangsmaterials festgestellt werden, ob diese Gesetzmäßigkeiten von der Natur des Öles abhingen. Endlich erschien es zweckmäßig, auch höhere Temperaturen zu berücksichtigen, zumal über Zersetzungen unter Druck bei diesen Temperaturen nichts bekannt war. Allerdings hatte schon Hempel einen gewissen Aufschluß über den Zersetzungsverlauf bei Temperaturen zwischen 700 und 800° gegeben, jedoch nur die entstehenden Gase, aber nicht die flüssigen Produkte untersucht. Er verwandte als Ausgangsmaterial hochmolekulare Gasöle, deren Zersetzungsverlauf sich nicht ohne weiteres mit den von Ubbelohde und Philippide für Leuchtölfraktionen erhaltenen Resultaten vergleichen läßt.

Es war ferner von Interesse, die Einwirkung eines Fremdgases auf den Reaktionsverlauf zu verfolgen und nach Möglichkeit auch in dieser Hinsicht allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, zumal sich die oben erwähnten Arbeiten von Ubbelohde mit Woronin und Philippide lediglich auf Zersetzungen unter Atmosphärendruck beziehen und über Temperaturen von 500° nicht herausgehen.

Auch Hempel stellte Untersuchungen an über Vergasung von Ölen im Wasserstoffstrom, jedoch beziehen sich seine Arbeiten nur auf Temperaturen über 700° und Atmosphärendruck.

Es ist somit die Aufgabe vorliegender Arbeit: die Einwirkung einer Änderung der Temperatur, des Druckes und der Zeit der Temperatureinwirkung sowie den Einfluß von Fremdgasen und Kontaktsubstanzen auf den Zersetzungsverlauf von Mineralölen zu untersuchen.

Übersicht über die Versuchsausführung.

Es war bereits oben erwähnt, daß die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit darin besteht, die Untersuchungen von Philippide fortzuführen und zu ergänzen. Um mit den Resultaten Philippides vergleichbare Werte zu erhalten, war es daher notwendig, die von ihm verwendete Apparatur in ihren wesentlichen Teilen beizubehalten. Es wurden nur dort Änderungen getroffen, wo sich Unzweckmäßigkeiten ergaben oder die Einrichtungen für spezielle Zwecke nicht ausreichten.

Als Ausgangsmaterial kam ein rumänisches, nach dem Verfahren von Edeleanu[1]) raffiniertes Leuchtöl zur Anwendung, von dem die bis 200° übergehenden Anteile durch Abdestillieren im Ölbade entfernt wurden. Das resultierende Öl wurde durch fraktionierte Destillation[2]) auf seine Siedegrenzen geprüft und es zeigte sich, daß bis 200° nur noch 4,7% übergingen. Die Gesamt-Fraktion über 200° hatte ein spezifisches Gewicht von 0,837 bei 20° C und einen Brechungsindex $n_D = 1{,}4645$. Das angewendete Öl enthielt noch 4,6% durch H_2SO_4 absorbierbare Bestandteile. Der Siedeverlauf des Öles ist in der Tabelle 2 letzte Reihe gezeigt. Im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial von Philippide weist das rumänische Öl einen sehr hohen Gehalt an Naphtenen auf,[3]) während das von Philippide benutzte Pensylvanische Öl zum größten Teil aus Paraffinkohlenwasserstoffen besteht.

[1]) Raffination der einzelnen Destillate durch Behandlung mit flüssiger SO_2, welche Olefine und Benzole physikalisch herauslöst.

[2]) Normaldestillation nach den Beschlüssen der Intern. Petroleumkommission 1912. Vergl. Ztschr. Petroleum.

[3]) Edeleanu, I. Petroleumkongreß, 1900. Petroleum 2, 918. Das Erdöl von Engler-Höfer, Bd. 1, 308.

Das mittlere Molekulargewicht des angewandten Öles wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Stearinsäure bestimmt.[1]) Der aus mehreren Bestimmungen gezogene Mittelwert betrug M = 212,5.

Als Kontaktsubstanz kam in fast allen Fällen Fullererde zur Anwendung, die mit 20 % Kaolin und Wasser zu einem Teig angerührt und zu kleinen Blöcken geformt wurde, die man an der Luft langsam trocknen ließ. Die Fullererde wurde vom Tonwerk Moosburg a. d. Isar (Bayern) geliefert. Eine Bestimmung des in den Fullererdestücken zurückgebliebenen Wassers ergab einen durchschnittlichen Gehalt von ca. 10 %, der genaue Gehalt wurde vor jedem Versuch ermittelt.

Als Zersetzer kam ein stählernes Druckrohr mit elektrischer Heizung zur Anwendung, in welches an einem Ende das Öl und gegebenenfalls auch das Fremdgas kontinuierlich eingeführt wurde, während am andern Ende die Zersetzungsprodukte (Destillat und Gas) fortlaufend abgeführt wurden. Die Reaktion erfolgte für gewöhnlich unter dem Druck des bei der Zersetzung aus dem Öle selbst gebildeten Gases.

Die zugeführten Öl- und Gasmengen, sowie die entstandenen Produkte wurden gemessen und die Veränderungen festgestellt, die das Öl bei der Zersetzung erlitten hatte.

Die entstandenen Destillate wurden sowohl als solche wie auch nach Fraktionierung durch Normaldestillation auf ihre physikalischen Konstanten (Dichte, Brechungsindex) hin und ihren Gehalt an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (H_2SO_4-Absorption) untersucht. Die Gase wurden nach Passieren einer Gasuhr laufend auf ihr spez. Gewicht geprüft und eine Durchschnittsprobe des bei jedem Versuch entstehenden Gases der Analyse unterworfen.

Die Koksmenge wurde durch Zurückwägen des eingebrachten Kontaktstoffes und Herauskratzen des Koksansatzes an der Rohrwand ermittelt.

Die Versuchsanordnug sowie die Ausführung der Versuche ist genau im folgenden Abschnitt beschrieben.

[1]) Ubbelohde u. Mecklenburg, Dipl.-Arbeit des letzteren. Karlsruhe, 1910 Vergl. Das Erdöl von Engler-Höfer, Bd. 1, 106.

Experimenteller Teil.

Beschreibung der verwendeten Apparatur.

Der verwendete Apparat[1]) ist in Figur 1 zunächst schematisch dargestellt. Er besteht aus drei Hauptteilen:

Das Druckrohr, in dem die Zersetzung des Öles vor sich ging, sowie die Heizvorrichtung für das Druckrohr.

Die Vorrichtungen zum Zuführen und Messen des Öles und evtl. der Gase in dauerndem Strome.

Die Vorrichtungen zum Auffangen und Messen des Destillates und der entstehenden Gase.

Dem Druckrohr 1, das in Fig. 2 genauer unter Angabe der Dimensionen gezeichnet ist, bestand aus nahtlosem Stahl und konnte durch besondere konische Verschlüsse, welche die Zeichnung genau angibt, ohne Zuhilfenahme von Dichtungsmaterial drucksicher verschlossen werden (Liniendichtung). Die Enden des Rohres waren innen konisch ausgedreht, so daß der etwas flachere Konus des Verschlußkopfes mit der Schraubenmuffe fest eingepreßt werden konnte. Der Verschlußkopf auf der Eintrittsseite für das Öl war dreimal durchbohrt. Eine Durchbohrung diente zur Zuleitung des Öles, die zweite zum Anschluß des Manometers (11) zur Messung des Druckes im Zersetzer, die dritte zum Anschluß an die Meßapparate für die zuzuführenden Gase. Der Verschlußkopf auf der Austrittseite erhielt nur eine Bohrung zur Abführung der Zersetzungsprodukte.

Der Zersetzer wurde in einem Röhrenofen (2) erhitzt und zwar wurde ein elektrischer Ofen nach Ubbelohde[2]) benutzt Für vorliegenden Fall wurde das subtile Porzellanrohr, welches als Träger für eine Heizdrahtwicklung dient, durch ein mit Asbest und Glimmer isoliertes Gußeisenrohr ersetzt, was sich bei der starken mechanischen Beanspruchung beim Einführen

[1]) Die Hauptteile des Apparates wurden von F. Kirchenbauer, Techn. Assistent der Techn. Hochschule Karlsruhe, nach Angabe angefertigt.

[2]) D.R.P. Verfertiger Franz Hugershoff, Leipzig Carolinenstr. 7.

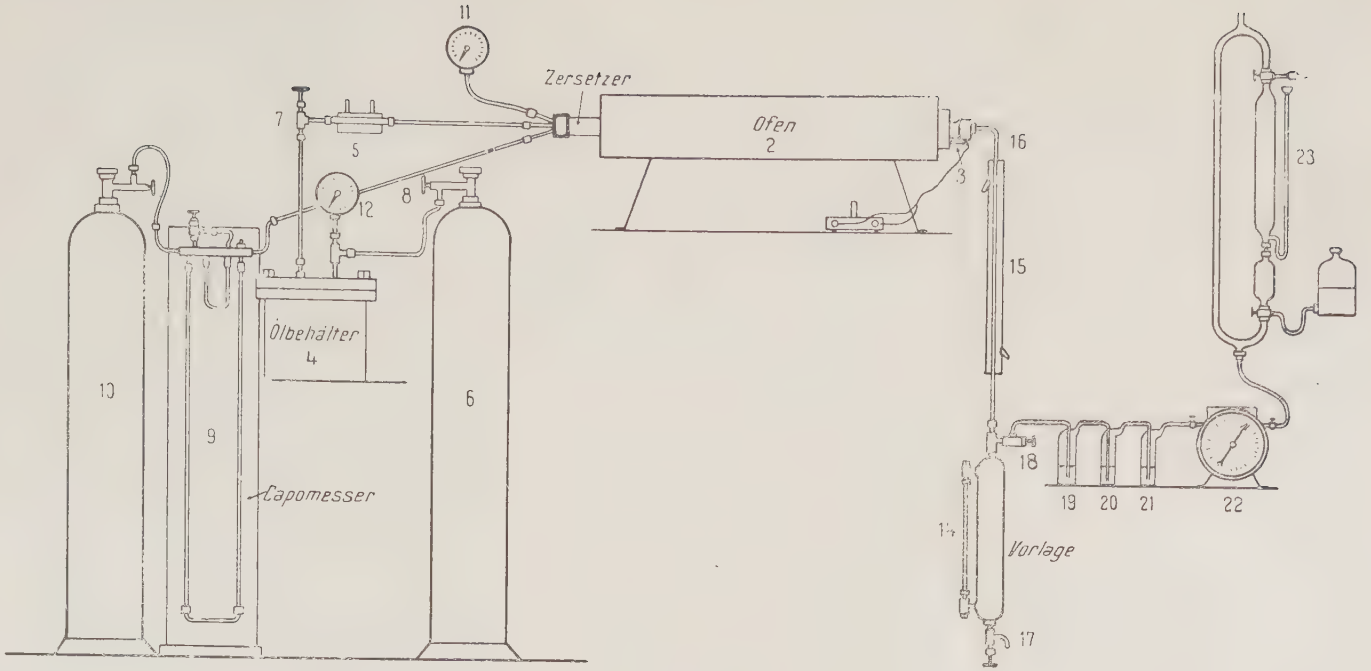
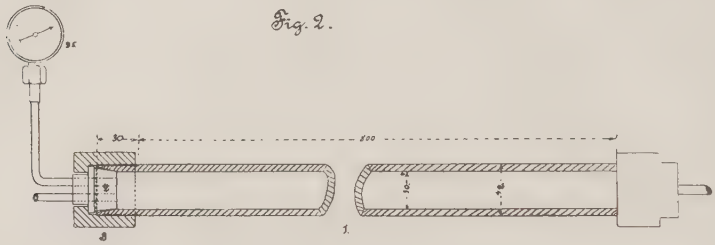

11
Zersetzer
Ofen
2
7
5
12
8
3
16
15
23
Ölbehälter
4
10
9
6
Capomesser
18
19
20
21
22
14
Vorlage
17

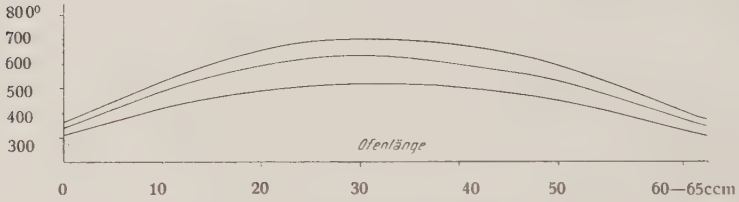
Fig. 1

und Herausnehmen des Zersetzers aus dem Ofen sehr gut bewährte und, wie die Temperaturkurve zeigt, eine gleichmäßige Beheizung ergab. Der Ofen zeichnete sich besonders dadurch

Fig. 2.



aus, daß er sich sehr schnell anheizen ließ, wenig Strom verbrauchte und gut regulierbar war. Die Temperatur wurde mit einem Silber-Nickel-Element thermoelektrisch ermittelt. Das Element war isoliert zwischen das Rohr des elektrischen Ofens und den darin liegenden Zersetzer eingeführt (3).

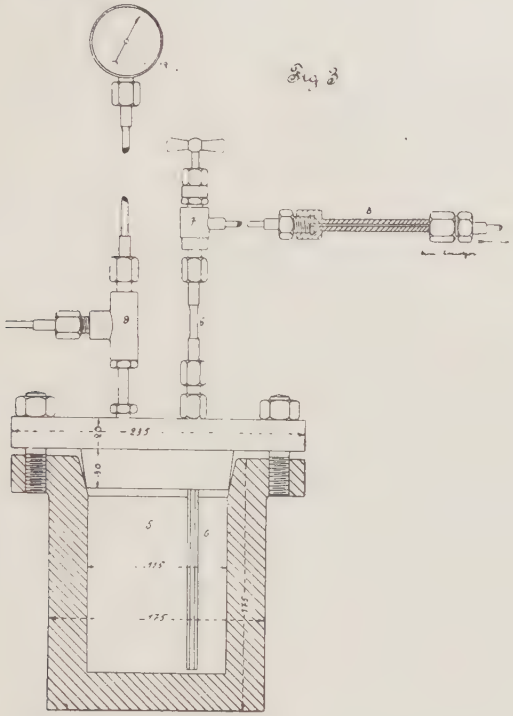


Temperaturkurve des Ofens.

Der zweite zur Zuführung des Öles und der Gase dienende Hauptteil des Apparats ist in Figur 3 genau abgebildet. Er bestand aus dem Montejus-artig gebauten Oelbehälter, dessen Deckel mit Schraubenbolzen befestigt und auch durch konische Dichtungen ohne Packung verschlossen war. Durch den Deckel des Montejus ging eine Leitung bis nahe auf den Boden desselben. An diese schloß sich das Ventil 7 und eine Meßvorrichtung,[2]) (5) an, die durch Verschraubung mit dem Zuleitungsrohr zum Zersetzer verbunden war. Die zweite Zuleitung zum Montejus führte mittelst eines T-Stückes einerseits zu einer mit Ventil (8) versehenen Wasserstoffbombe (6) und andererseits zu dem Manometer (12).

[2]) s. Philippide, Diss. Karlsruhe (1914).

Es sei die Meßvorrichtung zum Zuführen des Oles (5), welche von Ubbelohde und Philippide eingeführt wurden, kurz beschrieben.



In einer Messinghülse war dicht eingesetzt, eine feine Glaskapillare von ca. 10 cm Länge und etwa $^1{}_{10}$ mm l. W. Die Kapillare war mit einer starken Messinghülse umgeben und auf der einen Seite an das zum Zersetzer hinführende Rohr angeschlossen. Das Öl mußte deshalb auf dem Wege vom Montejus zum Zersetzer die Kapillare passieren. Das hydrodynamische Druckgefälle, welches die Flüssigkeit zwischen den beiden Enden der Kapillare besaß, wurde zur Messung der durchgehenden Ölmenge benutzt. Das Druckgefälle wurde durch die beiden Manometer vor und hinter der Kapillare bestimmt, von welchem das erste mit der Atmosphäre über der Öloberfläche im Montejus, das zweite mit dem Zersetzer in Verbindung stand. Die geringen hydrostatischen Drucke, herrührend aus der Flüssigkeitssäule im Montejus, konnten hierbei vernachlässigt werden, weil stets ein

Druckgefälle von mehreren Atmosphären in der Kapillare benutzt wurde. Ein so hohes Druckgefälle war deshalb erforderlich weil sonst die nicht unerheblichen Schwankungen des Druckes im Zersetzer von zu großem Einfluß auf die Ölzuführung gewesen wären.

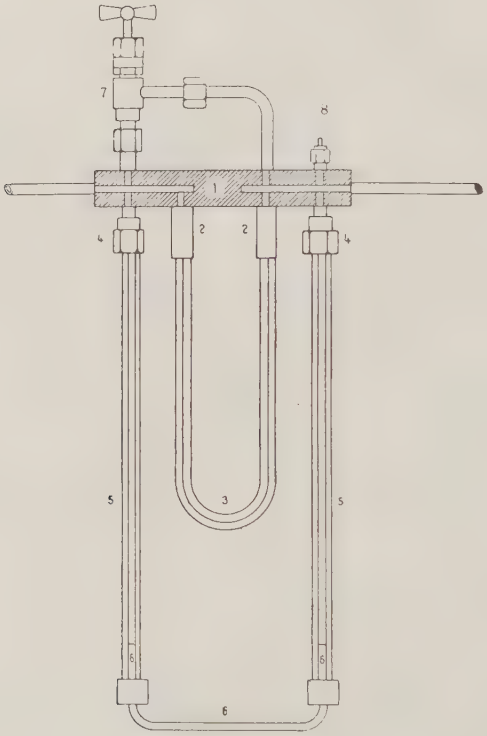


Fig. 5.

Die zweckmäßige Länge und der Durchmesser der Kapillare wurden von Philippide unter Berücksichtigung des Poiseuille'schen Gesetzes[1]) für den hydrodynamischen Widerstand und empirische Eichung ermittelt. Für den gedachten Zweck und die Zähigkeit des angewandten Öles liegt der Durchmesser der Kapillare in der Größenordnung $^1/_{10}$ mm.

Da das Öl so gut wie nicht kompressibel ist, und infolgedessen nur das Druckgefälle in der Kapillare, nicht aber der

[1]) Memoires des Savants étrangers, 9. 433 (1846).
Pg. Ann. 58, 424 (1843).

absolute Druck maßgebend ist, so genügt eine einmalige Eichung bei Atmosphärendruck. Die Anordnung hat sich bereits bei der Arbeit von Philippide sehr gut bewährt und fand auch bei vorliegender Arbeit unverändert Anwendung.

Die dem Zersetzer zuzuführenden Gase wurden Bomben entnommen und durch einen „Capomesser" von Ubbelohde und Hofsäß[1]) gemessen. Der Apparat konnte in der sonst üblichen Form jedoch nur für Atmosphärendruck benutzt werden. Für Versuche unter höheren Drucken mußte deshalb ein Kapillargasmesser (9) konstruiert werden, der in Fig. 5 deutlicher dargestellt ist. Er besteht, wie aus der Zeichnung ersichtlich, aus einem Messingklotz (1), mit zweiseitiger nicht durchgeführter Bohrung, der unten 4 Ansatzstutzen trägt. Ein Paar derselben besteht aus Kupferrohren (2), in welche die gläserne Gaswiderstandskapillare (3) eingekittet wurde. Die beiden anderen Ansätze tragen unten Stopfbüchsen (4) zur Aufnahme der am Ende umgerändelten gläsernen Manometerröhren (5), welche mit Lederpackung und Graphitschnurdichtung befestigt wurden. Diese Röhren wurden unten durch ein elastisches Verbindungsstück (6) aus Kupferrohr mit Ansatzstutzen verbunden, in welche die Röhren eingekittet wurden. Eine Umgehungsleitung mit Le Rossignol-Ventil (7) gestattete jederzeit ein rasches Durchleiten größerer Gasmengen aus der Bombe (10) (Figur 1) unter Umgehung der nur für kleinere Konsume eingerichteten Kapillare. Als Manometerflüssigkeit diente gefärbtes Wasser, welches durch eine besondere Einfüllstelle (8) eingebracht wurde.

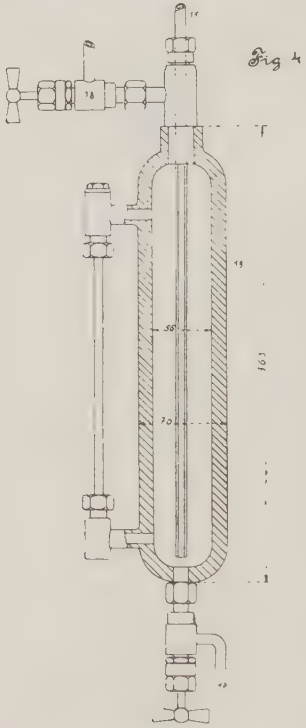
Der Apparat wurde nach Aufmontierung einer Druckprobe unterzogen, um die Beständigkeit der Glasteile und der Dichtungen zu prüfen; er hielt einen Innendruck von 60 Atm. aus. Um trotzdem eine absolute Sicherheit gegen Splitterwirkung zu besitzen, wurde der Apparat mit einem Drahtnetz umgeben, welches so eng war, daß es eben noch ein genaues Ablesen des Flüssigkeitsminiskus in den Manometerröhren gestattete.

Die Eichung des Apparates wurde so vorgenommen, daß sie den Bedingungen bei den Versuchen entsprach, d. h. es wurde die Apparatur zusammengestellt und mittelst der Gasuhr bei gleich bleibendem Innendruck das expandierte Gas bei Atm.-

[1]) Journ. f. Gasbel., 1911, 557.
Engler-Höfer, Das Erdöl, I. 49.

Druck gemessen. Es mußte für jeden in Aussicht genommenen Arbeitsdruck und jedes Gas eine besondere Eichungskurve aufgenommen werden. Durch Auswechseln der Widerstandskapillaren mit verschiedenem Durchmesser, die mit Siegellack eingekittet wurden, konnte der Meßbereich beliebig verändert werden.

Der dritte Hauptteil des Apparates bestand aus der Vorlage (13), die in Figur 4 genauer gezeichnet ist. Diese Vorlage, die



mit dem Niveauglas (14) versehen war, diente zur Aufnahme der flüssigen Destillate, welche aus dem Zersetzer bei (16) austraten und durch den Liebig'schen Kühler (15) vor Eintritt in die Vorlage gekühlt wurden.

Die flüssigen Destillate konnten bei Bedarf durch das Ventil (17) abgelassen werden, während die gasförmigen Destillate durch das Reduzierventil (18) dauernd fortgeführt wurden. Der von Philippide verwandte, aber von ihm schon als unnötig erkannte Kühler, den die das Ventil (18) verlassenden Gase zu passieren hatten, wurde als überflüssig weggelassen, da Kondensationen in

ihm nicht beobachtet wurden, was auch erklärlich ist, da durch die schon vorher im Kühler (15) unter Druck vorgenommene Kühlung der relative Druck der Dämpfe in dem Gasdampfgemisch sehr stark erniedrigt sein mußte.

Die Gase und Dämpfe passierten noch drei hintereinander geschaltete Waschflaschen (19, 20, 21), welche mit schwerem Mineralöl von spezifischem Gewicht 0,9085 angefüllt waren. In diesen wurden die entsprechend dem Dalton'schen Gesetz mit den Gasen mitgeführten Leichtbenzindämpfe noch teilweise zurückgehalten. Die so gewaschenen Gase passierten hierauf die Gasuhr (22) und den Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes (23),[1]) in dem von Zeit zu Zeit die Gasdichte bestimmt wurde. Die austretenden Gase wurden in einem Gasometer aufgefangen. Um für die Analysen verwertbare Durchschnittsproben zu erhalten, wurde die gesamte entstehende Gasmenge aufgefangen, weil die Gase mit Fortschreiten des Versuches ihre Zusammensetzung änderten.

Philippide stellte bereits Wiederholungsversuche mit dem Apparate an. Dieselben ergaben innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Resultate.[2])

Inbetriebsetzung des Apparates bei den einzelnen Versuchen.

Vor dem Versuch wurde der Montejus teilweise mit filtriertem Öl und der Zersetzer mit Kontaktsubstanz gefüllt, die Apparatur verbunden (s. Fig. 1) und auf Dichtigkeit geprüft. Sodann wurde der Ofen angeheizt, und sobald er die richtige Temperatur erreicht hatte, mit der Zuführung des Öles und Gases in dem Verhältnis begonnen, welches während des Versuches benutzt werden sollte. Durch Öffnen des Ventiles wurde mit Hilfe der Bombe ein Wasserstoffdruck auf die Öloberfläche ausgeübt und der Druck auf dem Öl so reguliert, daß die Druckdifferenz zwischen den Manometern 11 und 12 konstant blieb. Das Fremdgas wurde durch den Capomesser gesandt unter Beibehaltung einer am Manometer abgelesenen konstanten Druckdifferenz. Das in den Zersetzer eintretende Öl wurde dort verdampft

[1]) Apparat nach Hofsäß, Journ. f. Gasbel. (1913), 34.

[2]) Näheres darüber Philippide, Diss. Karlsruhe, 1914.

und teilweise vergast, so daß der Druck im Zersetzer langsam anwuchs. Wenn der gewünschte Überdruck um einige Atmosphären überschritten war, wurde das Ventil 17 geöffnet und die entstandenen Kondensate sowie der überschüssige Gasdruck abgelassen. Darauf wurde unter weiterer Zuführung des Öles und Gases das Ventil 18 so einreguliert, daß der gewünschte Druck konstant blieb.

In diesem Augenblick wurde der Stand der Gasuhr abgelesen. Von jetzt ab wurden dauernd die Angaben des Millivoltmeters zur Temperaturmessung, der Manometer 11 und 12 und des Capomessers durch Regulierung konstant gehalten.

Das entstandene Gas wurde erst dann im Gasometer aufgefangen, wenn man sicher war, daß alle Luft aus den Absorptionsapparaten, der Gasuhr und dem Apparat zur Bestimmung des spez. Gew. verdrängt war.

Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Destillat.

Das bei der Zersetzung gebildete Destillat wurde in einen Meßzylinder abgelassen. Sodann wurde die Dichte des Gesamtdestillats mit Hilfe der Mohr-Westphal'schen Wage, und der Brechungsindex bestimmt. Der Gehalt des Destillates an ungesättigten, durch Schwefelsäure absorbierbaren Bestandteilen wurde durch Schütteln von je 10 ccm Öl und konzentrierter Schwefelsäure in einem Schüttelkölbchen ermittelt. Es wurde nach $^1/_4$-stündigem Schütteln mit Schwefelsäure aufgefüllt und die unangegriffene Ölmenge im graduierten Hals des Kolbens abgelesen.[1])

75 ccm des Destillates wurden der Normaldestillation (s. o.) unterworfen. Die bis 110° und von 120° an von 20 zu 20° übergehenden Fraktionen wurden in graduierten Reagensgläsern aufgefangen und einzeln auf Dichte und Brechungsindex geprüft. Sodann wurde in der gesamten bis 200° übergehenden Fraktion der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestimmt.

Koks.

Der entstandene Koks wurde durch Zurückwägen der in den Zersetzer eingebrachten Kontaktsubstanz und Entfernen des

[1]) Post, Chem. techn. Analyse I, 322.

Koksansatzes von der Rohrwand ermittelt. Da die Fullererdestücke einen relativ hohen Wassergehalt aufwiesen, mußte dieser von der Menge der Kontaktsubstanz abgezogen werden. Er wurde durch Erhitzen einer Durchschnittsprobe vor jedem Versuch ermittelt. Bei den Versuchen bei 400 und 500° stellte es sich heraus, daß der Koks recht erhebliche Ölmengen zurückbehielt, zumal an den Enden des Rohres. Diese nicht abdestillierenden Anteile mußten zur Erzielung eines richtigen Kokswertes vom Gesamtkoks abgezogen werden. Zu diesem Zwecke wurde eine Durchschnittsprobe des Koks einer Extraktion mit Äther im Soxleth-Apparat unterworfen und die vom Äther gelöste Ölmenge prozentual in Abzug gebracht.

Gas.

Das Gas wurde durch eine Experimentiergasuhr gemessen, sein spezifisches Gewicht von Zeit zu Zeit ermittelt und das durchschnittliche spezifische Gewicht nach der Mischungsregel berechnet. Die hier erhaltenen Werte bedeuteten auch eine gute Kontrolle für den richtigen Verlauf der Destillation, indem mit Abnahme der Ölzufuhr bezw. des Fremdgases das entstehende Gas seine Dichte sofort änderte. Das in einem Gasometer aufgefangene Gas wurde der Gasanalyse unterworfen, welche sich auf die Bestimmung des Sauerstoffs, der Kohlensäure und der mit Brom absorbierbaren Olefine und Acetylene erstreckte. Der Gehalt an letzteren beiden Gruppen war manchmal so groß, daß es nötig wurde, um völlige Absorption zu erzielen, reines Brom an Stelle von Bromwasser anzuwenden.

Das in den mit Schweröl gefüllten Waschflaschen nach dem Dalton'schen Prinzip zurückgehaltene Leichtbenzin wurde durch Zurückwägen der Waschflaschen ermittelt.

Tabelle

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Versuch No.	Temperatur °C.	Überdruck Atm.	Zeitdauer i. Std.	Öl in gr/Std.	g Strömungsgeschwindigkeit	Erhaltene Produkte in gr			
						Destillat	Absorb. in Schweröl	Absorb. in Gas	Absorb. in Koks
1	600	20	5 –	31,4	0,024	31,5	0,2	62,1	63,3
2	„	20	1 –	254,5	0,191	173,8	9,0	27,1	44,5
3	„	10	1 –	233,7	0,325	186,0	–	19,0	28,7
4	„	0	1 –	229,5	3,425	195,0	–	17,0	17,0
6	„	5	– 30'	200,8	0,490	50,8	3,0	23,0	23,6
7	„	10	1 –	291,6	0,366	208,0	2,0	44,6	37,0
17	„	10	1 –	161,1	0,218	99,9	0,5	44,2	13,5
19	„	5	1 20'	292,0	0,723	315,0	–	44,0	30,0
14	500	0	3 30'	45,2	0,675	141,0	–	4,0	13,1
15	„	20	2 –	104,9	0,074	199,0	–	2,0	8,7
16	„	30	3 30'	42,4	0,021	109,9	0,5	9,5	18,1
18	„	0	1 30'	200,0	2,970	288,6	0,5	5,5	5,4
13	400	14	4 –	1,56	0,056	218,0	–	1,04	6,0
8	700	10	1 30'	196,0	0,266	125,0	1,0	127,0	40,0
9	„	20	1 30'	85,5	0,061	22,5	–	55,8	50,0
10	„	0	2 –	59,1	0,885	45,0	4,0	48,2	21,0
11	„	0	2 30'	125,0	1,875	121,0	2,0	156,2	34,0
12	„	5	2 45'	61,8	0,141	34,5	1,0	68,7	65,6
30	„	10	1 30'	205,5	0,274	106,8	1,5	131,5	58,2

1.

11.	12.	13.	14.	15.	16.
Gesamte angewandte Ölmenge	Erhaltene Produkte in %			Benzin in %	
	Destillat	Gas	Koks	im Destillat	in den ges. Produkten
157,1	20,2	39,5	40,3	66,6	13,4
254,5	71,9	10,6	17,5	54,4	39,1
233,7	80,0	7,7	12,3	43,6	34,8
229,5	84,9	7,6	7,6	28,7	24,4
100,4	53,6	22,9	23,5	43,4	26,8
291,6	72,1	15,2	12,7	44,0	32,4
161,1	64,5	27,5	8,0	54,5	35,1
398,0	81,0	11,3	7,7	38,2	31,0
158,1	89,9	2,8	8,2	18,5	16,6
209,7	95,0	1,0	4,0	21,3	20,2
148,0	82,5	5,3	12,2	30,1	25,3
300,0	96,5	1,8	1,7	18,9	18,4
225,0	97,0	0,3	2,7	8,0	7,7
293,0	43,0	43,4	13,6	62,5	27,3
128,3	16,8	44,2	39,0	80,5	13,5
118,2	41,5	40,8	17,7	66,5	30,8
313,2	39,4	50,0	10,6	54,8	22,4
169,8	20,8	40,4	38,6	80,5	17,6
308,0	38,5	42,6	18,9	71,3	30,5

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich ordnen nach der Abhängigkeit der Zersetzung

1. von der Temperatur,
2. von zugemischten Fremdgasen,
3. von der Natur des Öles,
4. von Kontaktsubstanzen.

Die Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit dem bereits oben angegebenen Ausgangsmaterial (s. S. 14) wurden Zersetzungen bei Temperaturen von 400, 500, 600 und 700° vorgenommen. Es kamen Überdrucke von 0–30 Atm. zur Anwendung. Bei allen diesen Versuchen wurde Fullererde als Kontaktsubstanz verwandt. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 1–5 zusammengestellt. Die einzelnen Kolonnen der Tabelle 1, welche die Gesamtausbeuten darstellt, bezeichnen:

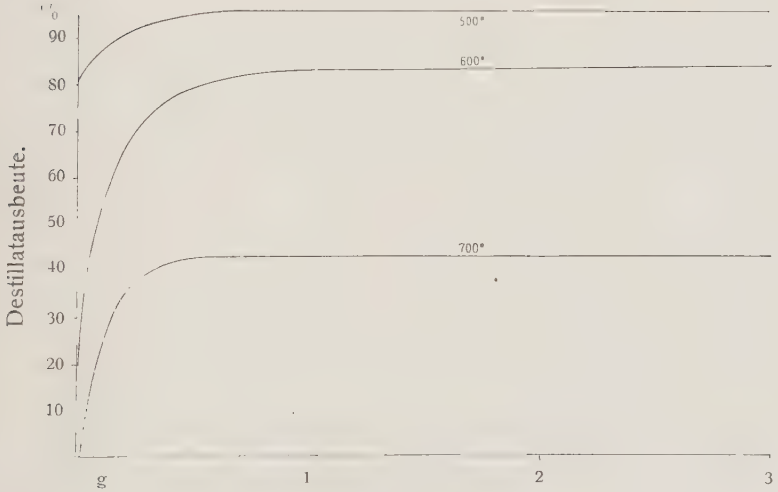
Kolonne 1 Nummer des Versuches,
„ 2 die angewandte Temperatur im Ofen,
„ 3 den Überdruck im Zersetzer,
„ 4 die Zeitdauer der Destillation,
„ 5 die Menge Öl in gr, die in einer Stunde durch den Zersetzer geschickt wird,
„ 6 die Strömungsgeschwindigkeit g (s.u.),
„ 7–10 die erhaltenen Produkte in gr,
11 die gesamte angewande Ölmenge,
„ 12–14 die erhaltenen Produkte in Prozenten der in Kolonne 11 angeführten Gesamtölmenge, wobei die Absorption in vorgelegtem Schweröl (Kolonne 8) zu Kolonne 7 als Leichtbenzin addiert wurde,
„ 15 die Volumprozente Benzin im Destillat,
„ 16 die Benzinmenge einschließlich des im Schweröl absorbierten Leichtbenzins in Gewichtsprozenten der gesamten erhaltenen Produkte.

Die Werte der Kolonnen 12, 13, 14, und 15 wurden als Ordinaten in einzelnen Kurventafeln eingetragen, in denen als Abszisse immer die in Kolonne 6 aufgeführten Werte für die Strömungsgeschwindigkeit g verwandt wurden.

Ubbelohde und Philippide wiesen, wie bereits oben erwähnt, nach, daß bei 600° Versuche mit höheren Drucken die gleichen Produkte ergeben, wie solche mit entsprechender Verminderung der pro Zeiteinheit durchgehenden Ölmenge, d. h. es kommt lediglich darauf an, daß die Zeit, während welcher das einzelne Ölmolekül reagieren kann, dieselbe ist. Hieraus ergibt sich für die Strömungsgeschwindigkeit

$$g = \frac{M}{v \cdot p} k$$

wobei M. die stündlich zugeführte Ölmenge in gr ist,
v das freie, d. h. nicht von Kontaktsubstanz erfüllte Hohlvolumen des Zersetzers,
p der absolute Arbeitsdruck im Zersetzer und
k eine rechnerische Konstante ist.



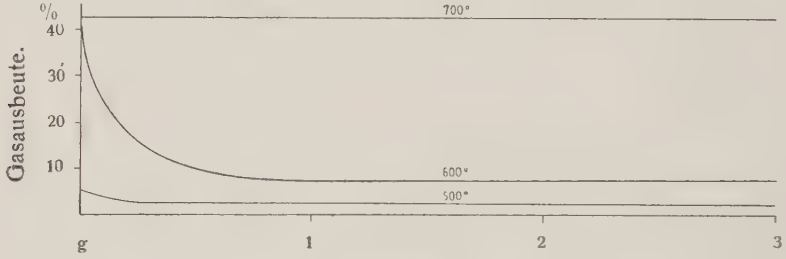
Kurventafel 1.

Bei Berechnung der Werte von g für die vorliegende Arbeit wurde eine Konstante k zugrunde gelegt, welche sich ergab, wenn man m = 100 gr, g = 1, p = 1, und v = dem Hohl-Volumen des leeren Zersetzers = 520 ccm setzte, woraus sich für k der Wert 5,2 ergab.

Da man vermuten konnte, daß diese Gesetzmäßigkeit auch für andere Temperaturen ihre Gültigkeit behält, wurde sie von vornherein einer graphischen Darstellung der Resultate zugrunde gelegt.

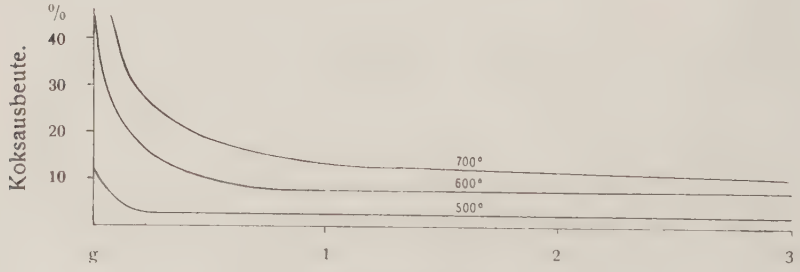
Die Kurventafel 1 stellt den Prozentgehalt an Destillat, die Kurventafel 2 den Prozentgehalt an Gas, die Kurventafel 3 den Prozentgehalt an Koks in den erhaltenen Produkten dar.

Die Kurventafeln zeigen deutlich, daß dieselbe Gesetzmäßigkeit sowohl für höhere als auch für niederere Temperaturen als 600° zutrifft.



Kurventafel 2.

Bei 500° tritt der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit infolge des bei dieser niedrigen Temperatur geringen Umfanges der Zersetzung nicht so sichtbar hervor, die Kurve ist flacher, jedoch ist eine spezifische Einwirkung des Druckes auch bei dieser Temperatur nicht zu beobachten.

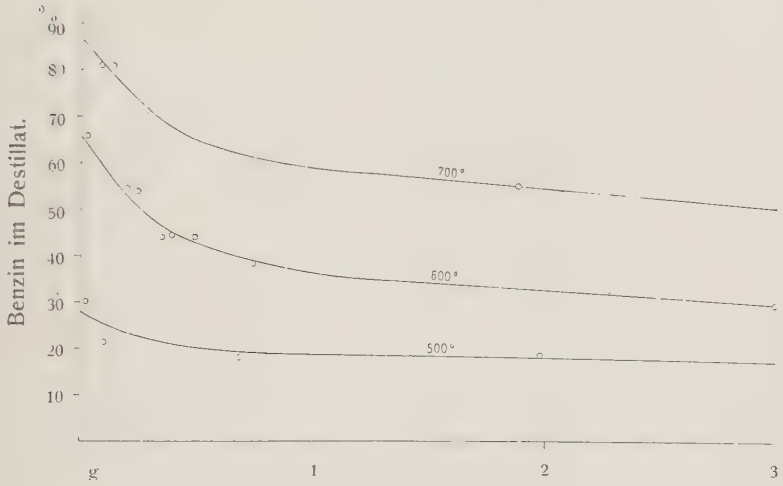


Kurventafel 3.

Bei 400° ist der Umfang der Zersetzung so gering, daß es sich als unmöglich erwies, bei dieser Temperatur Resultate zu erzielen, die deutliche, außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichungen voneinander zeigen. Es wurde deshalb nur ein Versuch bei 400° in der Tabelle angeführt.

Bei 700° tritt der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit nur noch inbezug auf Destillat und Koksmenge hervor. Das Vergasungsergebnis ist in quantitativer Hinsicht bei dieser Temperatur unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, da die Ausbeutekurve für das Gas der Abszisse parallel läuft. Inbezug auf die Zusammensetzung des Gases ist die Strömungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur noch von bedeutendem Einfluß (s. u.).

Im allgemeinen scheinen sich die Vergasungsergebnisse mit steigender Temperatur einem Grenzwerte des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit zu nähern, der in quantitativer Hinsicht für das vorliegende Ausgangsmaterial bei 700° bereits erreicht ist, in qualitativer von Hempel bei den von ihm verwandten Gasölen erst bei 750—800° erreicht wurde.



Kurventafel 4.

Auch bezüglich der Benzinmenge (der bis 200° übergehenden Anteile) im Destillat (entsprechend Kol. 15) gilt, wie die Kurventafel 4 zeigt, die oben angeführte Gesetzmäßigkeit. Man erhält für die verschiedenen Temperaturen annähernd parallel verlaufende Ausbeutekurven. Der stärkere Abfall der Kurven bei höherer Temperatur ist vielleicht auf den Einfluß einer stärkeren Abkühlung des Zersetzers bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten zurückzuführen.

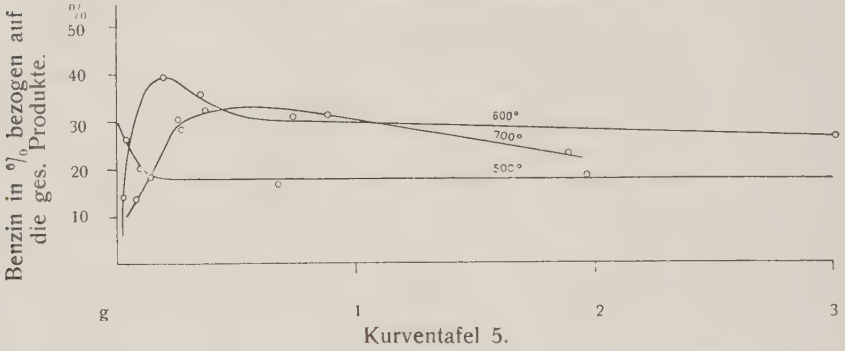
Tabelle

1.	2.	3.	4.	5.	6.								
No.	Tmp.	Atm.	Öl g/St.	g	Normaldestillation des erhaltenen								
					–110	110 120	120 140	140 160	160 180	180 200	Gesamtmenge Benzin	200 220
1	600	20	31,4	0,024	50,0	–	–	16,6	–	–	66,6	18,0
2	„	20	254,5	0,191	17,8	3,1	8,0	8,0	10,0	8,5	54,4	11,2
3	„	10	233,7	0,325	11,7	2,2	5,3	7,1	7,8	9,5	43,6	12,9
4	„	0	229,5	3,425	3,7	1,6	0,7	3,7	5,4	13,6	28,7	15,1
6	„	5	200,8	0,490	13,3	2,9	4,1	5,9	7,0	10,2	43,4	12,1
7	„	10	291,6	0,366	13,8	3,5	4,9	6,9	6,7	8,7	44,0	11,7
17	„	10	161,1	0,218	19,2	3,5	9,3	6,3	8,0	8,2	54,5	8,9
19	„	5	292,0	0,723	8,3	1,4	4,8	5,4	7,9	10,4	38,2	13,9
14	500	0	45,2	0,675	1,1	1,3		6,3	9,8		18,5	20,0
15	„	20	104,9	0,074	1,3	1,3		5,4	12,3		21,3	15,4
16	„	30	42,4	0,021	5,9	1,1	2,4	3,7	6,2	10,8	30,1	16,6
18	„	0	200,0	2,970	0,4	0,9		8,0		9,6	18,9	21,1
13	400	14	56,1	0,056	8,0						8,0	22,3
8	700	10	196,0	0,266	28,5	5,1	11,1	16,7	6,9	2,2	62,5	3,5
9	„	20	85,5	0,061	58,0			22,5			80,5	–
10	„	0	59,1	0,885	25,3	3,0	11,0	10,7	10,0	6,5	66,5	7,0
11	„	0	125,0	1,875	12,3	4,0	9,4	9,3	10,5	9,3	54,8	12,3
12	„	5	61,8	0,141	55,0		21,4		4,1		80,5	–
30	„	10	205,5	0,274	29,0	5,0	10,5	11,5	9,7	5,6	71,3	6,0
Rohöl					–	–	–	–	–	4,6	4,6	22,8

2.

Destillats				7. $D\frac{15}{4}\,0$	8. $N\frac{20}{D}$	9. Karbüre in %	10.
220 240	240 260	260 280	280 300	des Destillats		im Destillat	im Benzin
—	—	—	—	0,924	1,5421	51,0	54,0
10,0	6,8	4,0	—	0,815	1,4738	40,5	44,0
14,9	6,8	3,4	5,9	0,822	1,4758	37,0	45,0
13,4	14,4	7,5	6,4	0,830	1,4604	21,0	28,5
16,1	9,2	—	—	0,832	1,4735	41,5	66,5
12,0	11,3	—	—	0,841	1,4837	33,0	41,0
9,0	6,7	4,5	2,1	0,824	1,4718	39,0	46,0
17,4	10,6	11,3	8,6	0,818	1,4629	30,5	35,5
22,2	18,4	9,1	5,3	0,829	1,4638	10,2	16,0
21,8	15,3	9,3	6,9	0,835	1,4611	13,5	13,0
17,0	12,3	10,0	3,2	0,832	1,4763	17,5	21,0
31,0	9,3	9,3	3,2	0,826	1,4630	5,0	16,5
23,8	19,9	10,7	6,5	0,828	1,4628	5,0	7,5
6,0	4,9	3,7	—	0,914	—	—	43,0
Naphtalinfraktion				0,889	1,4818	54,0	27,1
7,0	6,5	5,0	—	0,900	1,4845	—	78,0
11,8	8,7	2,7	—	0,860	1,4950	50,0	64,0
Naphtalinfraktion				0,905	1,4845	—	59,0
—	—	—	—	—	—	64,0	ca. 92,0
25,3	14,9	14,7	4,5	0,837	1,4645	4,6	

Betrachtet man die Kurventafel 5, welche die Benzinausbeute, bezogen auf die gesamten entstehenden Produkte, entsprechend Kol. 16 darstellt, so findet man für niedere Temperaturen (500°) einen gesetzmäßigen Verlauf: Die Ausbeute nimmt mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ab.



Kurventafel 5.

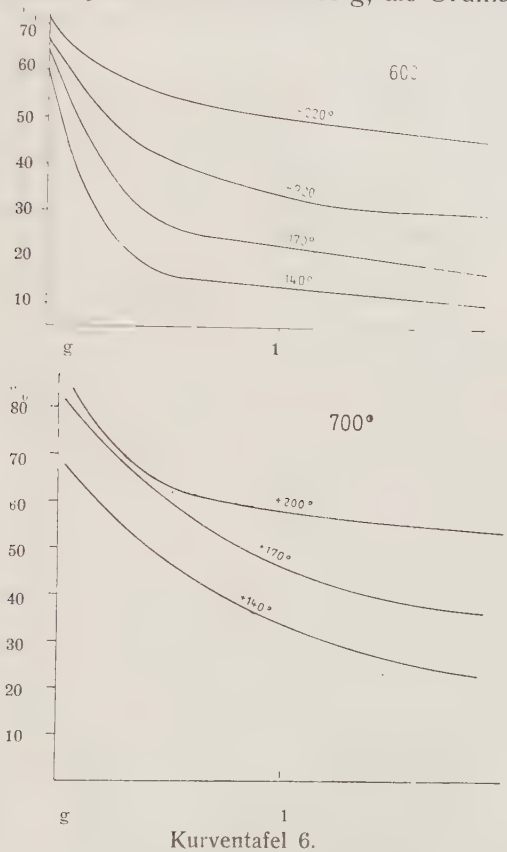
Bei 600° zeigt sich für Strömungsgeschwindigkeit g = 0,2 (entsprechend 12,5 gr/Std. bei 0 Atm. Überdruck) ein Maximum. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nimmt die Ausbeute wieder ab. Dasselbe zeigt sich bei 700°, nur erscheint hier das Maximum erst bei g = 0,5 zu liegen. Von dort an zeigt sich ein noch steilerer Abfall der Kurve als bei 600°, während bei 500° die Ausbeutekurve annähernd parallel der Abszisse verläuft.

Die Tabelle 2 stellt den durch Normaldestillation ermittelten Siedeverlauf der erhaltenen Destillate dar, sowie ihren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Es bezeichnen:

Kolonne 1 Nummer des Versuches,
„ 2 die angewandte Temperatur im Ofen,
„ 3 den Überdruck im Zersetzer,
„ 4 die zugeführte Ölmenge pro Stunde,
„ 5 Strömungsgeschwindigkeit g,
„ 6 die innerhalb der Siedegrenzen übergehenden Anteile des Destillates in Prozenten,
„ 7 Dichte des Gesamtdestillats,
„ 8 Brechungsindex des Gesamtdestillats,
„ 9 Karbüre im Gesamtdestillat,
„ 10 Karbüre im Benzin.

Es wurde zunächst für jede Temperatur eine Tafel angelegt, bei der als Abszisse die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen als Ordinate die Menge in Prozenten des Destillates eingetragen

wurde, die bis zu dem betreffenden Siedepunkt überging. Hierdurch erhielt man eine Anzahl übereinanderliegender Kurven, die sich auf verschiedene Strömungsgeschwindigkeit bezogen. Sodann wurde bei verschiedenen Siedepunkten parallel zur Ordinate durchgeschnitten, und die für die einzelnen Schnittpunkte erhaltenen Werte ihrer zugehörigen Größe g entsprechend in eine neue Kurventafel 6 eingetragen, bei der als Abszisse g, als Ordinate wiederum



Kurventafel 6.

die Menge in Prozent angenommen war. Hierbei ergaben sich für die einzelnen Siedepunkte der Fraktionen übereinanderliegende Kurven, die den Ausbeutekurven ähnlich waren. Man erkennt hieraus ohne weiteres, daß die Gesetzmäßigkeit nicht nur für die Gesamtdestillate, sondern für jede einzelne Fraktion ihre Gültigkeit behält.

Es kann somit für Destillationen bei beliebigem Druck und beliebiger Geschwindigkeit vorhergesagt werden, wie groß die Ausbeute an den einzelnen Fraktionen im Destillat sein wird.

Tabelle

1.	2.	3.	4.	5.		6.				
No.	Temp.	Über-druck Atm.	Öl-menge pro Stun-de	g	Spez. Gew. des Destil-lats	Spez. Gewichte der				
						— 110	110 120	120 140	140 160	160 180
1	600	20	31,4	0,0235	0,924	0,870	–	–	0,877	
2	„	20	254,5	0,191	0,815	0,722	–	0,799	0,822	0,834
3	„	10	233,7	0,325	0,822	0,740	–	0,791	0,808	0,820
4	„	0	229,5	3,425	0,830		0,743		0,792	
6	„	5	200,8	0,490	0,832	0,751	–	–	0,825	
7	„	10	291,6	0,366	0,841	0,730	0,796		0,817	0,826
17	„	10	161,1	0,218	0,824	0,747	–	0,816	0,831	0,836
19	„	5	292,0	0,723	0,818	0,712	0,740	0,760	0,793	0,808
14	500	0	45,2	0,675	0,829	–	–	–	0,797	0,809
15	„	20	104,9	0,074	0,835	–	–	–	–	–
16	„	30	42,4	0,021	0,832	0,716		0,780		0,804
18	„	0	200,0	2,970	0,26	–	–	–	0,798	0,807
13	400	14	56,1	0,056	0,828			0,798		
8	700	10	196,0	0,266	0,914	0,832	0,865	0,874	0,880	0,899
9	„	20	85,5	0,061	0,889	0,861	–	–	0,898	–
10	„	0	59,1	0,885	0,900	0,842	0,856		0,870	0,895
11	„	0	125,0	1,875	0,860	0,786	0,830		0,824	0,848
12	„	5	61,8	0,141	0,905	0,876		0,883		
30	„	10	205,5	0,274	0,898	0,830	0,858	0,868	0,882	0,888
Rohöl					–	–	–	–	–	–

3.

6.

Fraktionen der Normaldestillation					
180 200	200 220	220 240	240 260	260 280	280 300
—	—	—	—	—	—
0,841	0,860	0,876	0,895	0,920	0,870
0,832	0,842	0,860	0,877	0,900	
0,812	0,823	0,822	0,846	0,851	0,870
0,832	0,847	0,864	0,883	—	—
0,832	0,848	0,860	0,880	—	—
0,844	0,857	0,872	0,891	0,209	
0,820	8,830	0,842	0,857	0,880	—
0,809	0,821	0,832	0,845	0,856	0,863
0,805	0,818	0,829	0,842	0,853	—
0,819	0,828	0,835		0,866	—
0,807	0,814	0,830	0,846	0,854	—
0,798	0,813	0,828	0,846	0,853	0,864
0,899	0,913		0,937		—
—	—		—	—	—
0,895	0,931		—	—	—
0,859	0,873	0,891	0,918	—	—
—	—	—	—	—	—
0,902	0,910	0,918	0,927	0,953	—
0 808	0,812	0,828	0,841	0,856	0,870

Tabelle

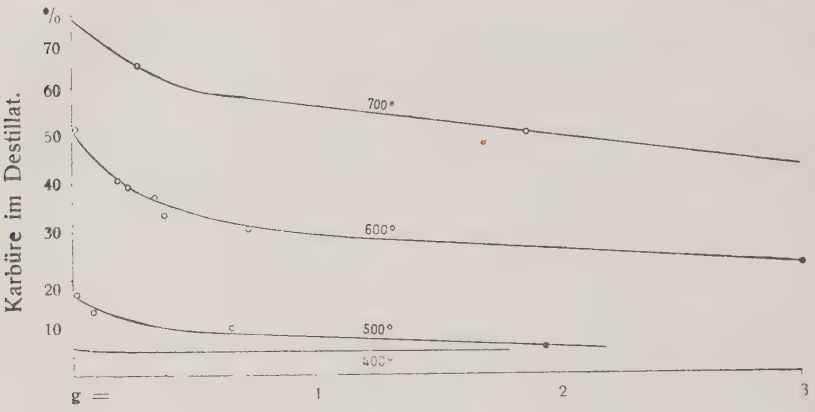
1.	2.	3.	4.	5.					
No.	Temp.	Überdruck kg/qm	Ölmenge in g p. Std.	g	Brechungsindex der Fraktionen der				
					—110	110 120	120 140	140 160	160 180
1	600	20	31,4	0,0235	1,4859	—	—	1,4865	—
2	„	20	254,5	0,191	1,4185	1,4450	1,4628	1,4684	1,4739
3	„	10	233,7	0,325	1,4156	1,4381	1,4468	1,4545	1,4600
4	„	0	229,5	3,425	1,4160	1,4302	1,4358	1,4428	1,4492
6	„	5	200,8	0,490	1,4334	1,4540	1,4605	1,4640	1,4660
7	„	10	291,6	0,366	1,4213	1,4482	1,4541	1,4601	1,4652
17	„	10	161,1	0,218	1,4314	1,4578	1,4668	1,4711	1,4745
19	„	5	292,0	0,723	1,4108	1,4300	1,4372	1,4488	1,4551
14	500	0	45,2	0,675	1,4064	1,4302		1,4454	1,4515
15	„	20	104,9	0,174	1,4150	1,4371		—	1,4425
16	„	30	42,4	0,021	1,4060	1,4302	1,4380	1,4458	1,4515
18	„	0	200,0	2,970	1,4245	1,4269		1,4448	
13	400	14	50,1	0,056	1,4471				
8	700	10	196,0	0,266	1,4713	1,4960	1,5004	1,5070	1,5205
9	„	20	85,5	0,061	1,4857	1,5168			
10	„	0	59,1	0,885	1,4815	1,4851	1,4930	1,4992	1,5100
11	„	0	125,0	1,875	1,4520	1,4660	1,4721	1,4795	1,4840
12	„	5	61,8	0,141	1,4930		1,5044		1,5270
30	„	10	205,5	0,274	1,4885	1,4925	1,4980	1,5052	1,5175
Rohöl					—	—	—	—	—

4.

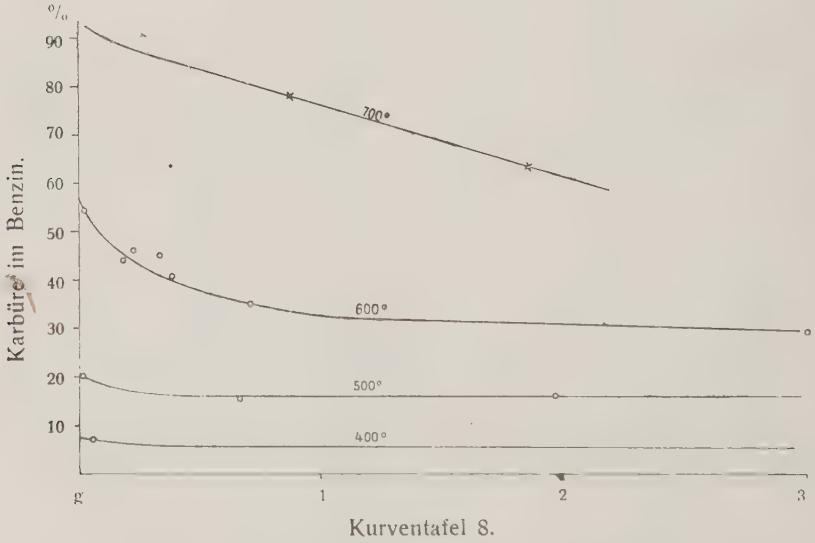
6.

Normaldestillation.					
180 200	200 220	220 240	240 260	260 280	280 300
—	—	—	—	—	—
1,4802	1,4855	—	—	—	—
1,4654	1,4690	1,4800	1,4916	1,5017	1,5155
1,4532	1,4590	1,4646	1,4720	1,4780	1,4853
1,4723	1,4778	1,4799	1,4862	—	—
1,4680	1,4764	1,4842	1,4958	—	—
1,4784	1,4845	1,4949	1,5045	1,5131	1,5260
1,4592	1,4648	1,4723	1,4805	1,4902	1,5028
1,4515	1,4578	1,4631	1,4710	1,4795	1,4869
—	1,4500	1,4548	1,4600	1,4695	1,4763
1,4565	1,4617	1,4700		1,4820	1,4978
1,4506	1,4546	1,4630	1,4700	1,4760	1,4810
1,4471	1,4528	1,4595	1,4673	1,4750	1,4803
1,4300	1,5488	1,5750	1,5930	1,6034	—
		1,5168			
1,5193	1,5242	1,5473	1,5673	1,5809	1,4899
1,4899	1,4965	1,5088	1,5247	1,5409	—
1,5270	—	—	—	—	—
1,5291	1,5553	1,5650	1,5842	1,6040	1,6100
1,4466	1,4528	1,4597	1,4676	1,4758	1,4818

Was den Gehalt des Destillates an ungesättigten Kohlenwasserstoffen anbetrifft, so zeigen die Kurventafeln 7 und 8 eine Ab-



Kurventafel 7.

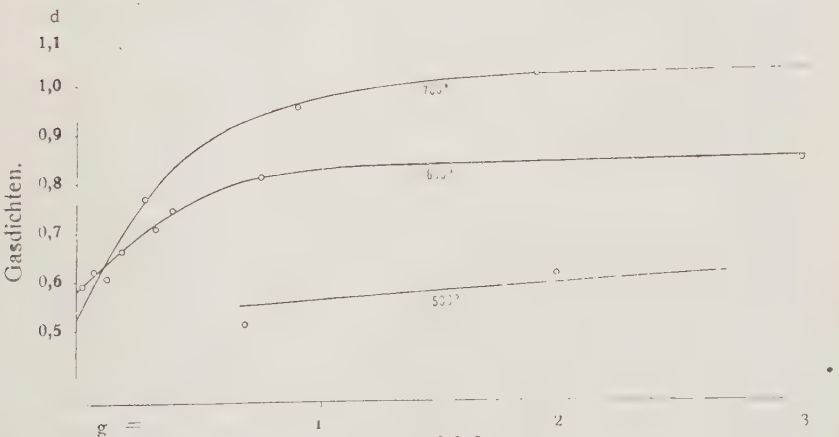


Kurventafel 8.

nahme dieser Körper mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, und zwar wird dieser Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur größer, was vielleicht wie die Abnahme der Benzinausbeute auf eine stärkere Abkühlung, zurückzuführen ist. Die Tabellen 3 und 4 stellen die physikalischen Konstanten, Dichte und Brechungsindex der einzelnen Fraktionen der Normaldestillation dar. Die Kolonnen 1 bis 5 sind dieselben wie bei der Tabelle 2.

Ordnet man die spezifischen Gewichte und Brechungsindices der einzelnen Fraktionen in der für Kurventafel 6 angegebenen Weise, so erhält man für die physikalischen Konstanten der einzelnen Fraktionen die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie für die Menge derselben, was die dort gezogenen Schlüsse bestätigt

Die Tabelle 5 enthält Dichte und Zusammensetzung der entstandenen Gase zusammengestellt. Die Dichte wurde von Zeit zu Zeit während der Versuche bestimmt (siehe experimenteller Teil) und von den Ausströmungszeiten ein Mittelwert genommen und auf Luft gleich 1 bezogen. Die Gasdichten der Versuche 13 und 15 waren wegen der zu geringen Gasausbeute nicht mit Sicherheit zu ermitteln, die dafür gefundenen Werte wurden in der Tabelle daher in Klammern angeführt. Eine Analyse der entstandenen Gase war auch bei den Versuchen 15 und 16 unsicher, da bei diesen Versuchen wie weiter unten beschrieben (siehe Seite 56), der Druck in der Apparatur mit Blaugas aufgeladen wurde, und die entstehende Gasmenge nicht so groß war, daß mit Sicherheit alles Blaugas als verdrängt angenommen werden konnte Die in der Tabelle 5 angeführten Gasdichten wurden in eine Kurventafel 9, der Gehalt des Gases an Olefinen $C_n H_{2n}$ in



Kurventafel 9.

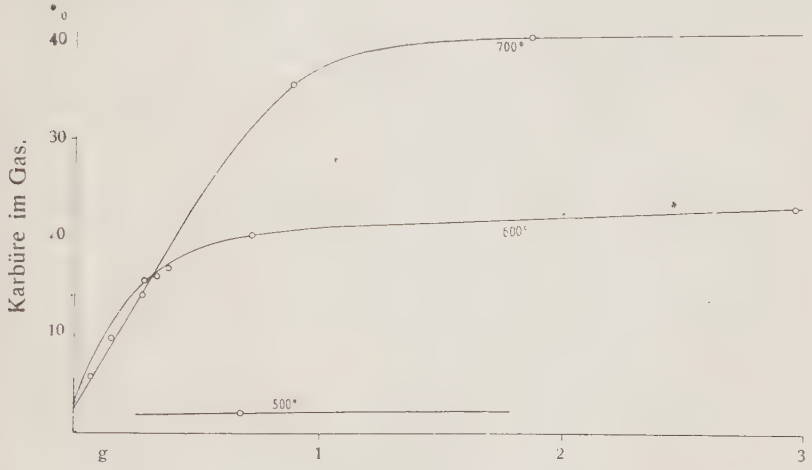
eine Kurventafel 10 eingetragen. Betrachtet man die für verschiedene Temperaturen erhaltenen Kurven, so findet man allgemein für höhere Strömungsgeschwindigkeiten sowohl ein Ansteigen der Olefine als auch der Gasdichten. Dieser Anstieg verläuft bei höheren Temperaturen derart rasch, daß die Kurven für 700° die Kurven für 600° schneiden. Es wurde bei hoher

Tabelle 5.

Versuch No.	Temperatur	Überdruck 1 kg	Öl in Std.	g	d/Luft	Gasanalyse in Vol. %		
						O_2	CO_2	$C_n H_{2n}$
1	600	20	31,4	0,0235	0,586	0,6	0,2	3,2
2	„	20	254,5	0,191	0,668	0,6	0,7	14,7
3	„	10	233,7	0,325	0,705	0,4	1,0	16,0
4	„	0	229,5	0,425	0,850	—	0,5	23,0
6	„	5	200,8	0,490	0,825	—	—	—
7	„	10	291,6	0,366	0,745	0,2	0,7	16,8
17	„	10	161,1	0,218	0,790	0,3	0,4	15,2
19	„	5	292,0	0,723	0,805	1,4	0,0	20,6
14	500	0	45,2	0,675	0,502	—	—	—
15	„	20	104,9	0,074	0,520	—	—	—
16	„	30	42,4	0,021	0,750	—	—	—
18	„	0	200	2,970	0,610	—	—	—
13	400	14	56,1	0,056	0,466	—	—	—
8	700	10	196,0	0,266	0,778	0,2	0,3	13,9
9	„	20	85,5	0,061	0,618	1,8	0,1	6,1
10	„	0	59,1	0,885	0,950	0,2	0,5	35,8
11	„	0	125,0	1,875	1,020	0,0	0,2	41,2
12	„	5	61,8	0,141	0,605	1,0	0,8	9,8
30	„	10	205,5	0,274	0,802,5	—	0,7	16,6

Strömungsgeschwindigkeit bei 700° ein Gas erzielt, das einen so hohen Gehalt an Olefinen aufwies, daß seine Dichte über 1,0 anstieg. Die Gasausbeuten bei 400 und 500° können aus oben angeführten Gründen nicht mit Sicherheit zum Vergleich herangezogen werden.

Es ist interessant, daß mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Destillat abnehmen, während sie im Gas zunehmen.



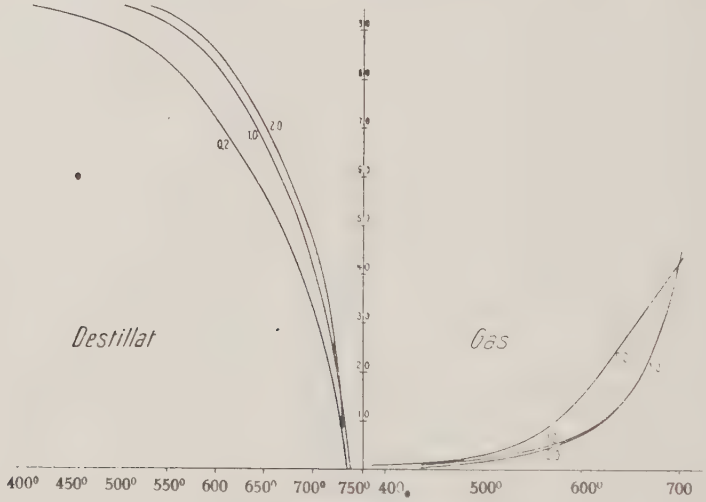
Kurventafel 10.

Besprechung der bisherigen Ergebnisse:

Um einen Überblick über die Abhängigkeit der Zersetzung von der Temperatur zu erhalten, erscheint es zweckmäßig, den Einfluß der Temperatur an der Hand einer Kurventafel zu betrachten, welche dadurch gewonnen wird, daß man aus Kurventafel 1 die Punkte für gleiche Werte von g und verschiedene Temperaturen auswählt und in eine Kurventafel 11 einträgt, die als Abszisse die Temperatur in beliebiger Größenordnung, als Ordinate die Gewichtsprozente an erhaltenem Destillat trägt.

Man erkennt aus der Tafel, daß erst bei etwa 350° eine merkliche Zersetzung auftritt. Die Kurve für $g = 0{,}2$ beginnt zuerst und am raschesten ihren Anstieg, d. h. bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten tritt schon bei niedrigeren Temperaturen eine Zersetzung auf als bei großen Werten für g. Weiterhin tritt bei 500 — 600° der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit am stärksten hervor, indem sich die Kurven für verschiedenes g

am weitesten voneinander entfernen. Bei höherer Temperatur sinkt die Destillatausbeute rasch, um oberhalb 700° (bei ca 740°) für das vorliegende Ausgangsmaterial annähernd = 0 zu werden d. h. bei dieser Temperatur tritt bereits ein völliger Zerfall in Gas und Koks ein, resp. es bilden sich neben dem Koks hochmolekulare Körper von so hohem Siedepunkt, daß sie nicht mehr abdestillieren und neben dem Koks im Zersetzer verbleiben. Was die Gasausbeute betrifft, so liegt die Reihenfolge der Werte



Kurventafel 11.

natürlich umgekehrt. Aus dem Verlaufe der Kurve ersieht man, daß bei kleinerer Strömungsgeschwindigkeit der Einfluß einer Temperaturerhöhung rascher hervortritt. Bei etwa 740° wird ohne wesentliche Vermehrung der Koksmenge alles Öl vergast sein. Wie beim Destillat finden wir auch beim Gas bei 600° den größten spezifischen Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

st eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit einmal überschritten, so wird man konstante Vergasungswerte erhalten. Philippide beobachtete bei mittlerer Geschwindigkeit ein Maximum der Gasdichte. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte diese Beobachtung nicht bestätigt werden. Der Rückgang des Olefingehaltes im Gas mit Steigerung der Temperatur, den Hempel beobachtete für Temperaturen von 711 und 789°, ist nach vorliegenden Resultaten nicht sicher. Betrachtet man die Versuche, die Hempels Schlüssen zugrunde liegen, so findet

man, daß er mit Erhöhung der Temperatur stets die Tropfgeschwindigkeit verminderte, wodurch, wie die vorliegende Arbeit zeigt, der Olefingehalt des Gases herabgesetzt wird. Der Einfluß der Tropfgeschwindigkeit kann daher u. U. den Einfluß der Temperatur überwiegen, so daß Hempel zu dem umgekehrten Resultat kommen mußte. Wenn man diesen Umstand berücksichtigt, bestätigen Hempel's Resultate die vorliegenden Beobachtungen. Wenn Hempel's angewandte Tropfgeschwindigkeit innerhalb des stark ansteigenden Astes der Olefingehaltkurve (Tafel 5) liegt, erklärt sich sein abweichendes Ergebnis ohne weiteres.

Die Einführung eines einfachen formelmäßigen Ausdrucks für den Einfluß der Temperatur auf die Zersetzung dürfte bei der großen Anzahl der nebeneinander verlaufenden Reaktionen mit hohem Temperarturkoefficienten kaum möglich sein, zumal bei höherer Temperatur viele Polymerisationsprodukte ihre Zerfallsgrenze erreichen, was sich schon daraus ergibt, daß die Kurven für die verschiedenen Temperaturen nicht immer übereinander liegen, sondern sich u. U. auch schneiden. (Vergl. Taf. 5, 8, 10.)

Die Abhängigkeit von zugemischten Fremdgasen.

Blaugas als Fremdgas.

Es seien zunächst einige Versuche besprochen, die nicht eigentlich unter diese Gruppe fallen, da die Zumischung des Fremdgases nicht die ganze Reaktionsdauer über gleichmäßig erfolgte.

Gelegentlich der Untersuchungen über die Abhängigkeit der Zersetzung von der Temperatur war es bei den niederen Temperaturen nicht möglich, den Druck im Zersetzer in der gewünschten Höhe durch Zersetzung eingeführten Öles zu erzeugen, wie bei den Versuchen bei 600 und 700°. Es lag daher der Gedanke nahe, das bei der Zersetzung gebildete Gas in der Apparatur von vornherein durch ein Fremdgas zu ersetzen. Um die Bedingungen für die Zersetzung möglichst wenig abzuändern, wurde deshalb ein Gas verwandt, das in seiner Zusammensetzung dem Gase, welches sich sonst aus dem Öle bildet, möglichst nahe kam, und daher auch die Reaktion möglichst wenig abweichend beeinflußte. Bei den Versuchen 13, 15, 16 und 17 (siehe Tabelle 1–5) kam „Blaugas" zur Anwendung, welches direkt aus der Bombe entnommen wurde. Da das Blaugas mit fortschreitender Leerung der Bombe seine Zusammensetzung

ändert, indem die leichteren Kohlenwasserstoffe aus dem flüssigen Gasgemisch zunächst fraktioniert abdestillieren, während die Olefine mit Abnahme des Druckes in der Bombe sich im Gase anreichern, war es nicht möglich, das bei diesen Versuchen gebildete Gas mit Erfolg einer Untersuchung zu unterwerfen. Das Blaugas zeigt eine durchschnittliche Zusammensetzung von

$C_n H_{2n-2}$	36,2 %
$C_n H_{2n}$	47,6 %
H_2	6,4 %
CO_2	1,8 %
Luft	8,0 %

Die Versuche 13, 15 und 16 lassen nicht ohne weiteres erkennen, ob das Fremdgas einen spezifischen Einfluß auf den Zersetzungsverlauf hat. Es wurde deshalb im Versuch 17 nachgeprüft, ob ein Versuch unter diesen Bedingungen anders verläuft als wenn der Druck durch Zersetzung des Öles selbst erzeugt wurde. Dies ist tatsächlich nicht der Fall, denn sämtliche bei Versuch 17 erhaltenen Werte lassen sich ohne Schwierigkeit in die Kurven einreihen. Man kann deshalb wohl annehmen, daß auch bei den Versuchen 13, 15 und 16 die dort erhaltenen Werte absolut richtig sind und sich mit den ohne Fremdgas erhaltenen ohne weiteres vergleichen lassen. Es ist hierzu noch zu bemerken, daß bei den Versuchen mit Blaugas die gefundenen Kokswerte naturgemäß niedriger liegen, als sonst, da der bei der Zersetzung des zur Druckauflagerung verwendeten Öles gebildete Koks fortfällt.

Wasserstoff als Fremdgas.

Es seien sodann die Versuche besprochen, die unter konstanter Zumischung von Wasserstoff vorgenommen wurden. Es wurden wiederum Versuche bei 500, 600 und 700° angestellt. Bei 400° zu arbeiten erschien zwecklos, da wie Versuch 13 zeigt, die Zersetzung bei dieser Temperatur ohnehin sehr gering ist und durch die Verdünnung des Öldampfes durch Wasserstoff noch herabgesetzt worden wäre. Aus diesen Versuchen hätten sich demnach kaum Schlüsse ziehen lassen.

Die bei den Zersetzungen in H_2-Atmosphäre erhaltenen Werte sind in den Tabellen 6–10 angeordnet. Die Einteilung der Tabellen 1–5 ist hierbei möglichst beibehalten. Als neue Kolonne ist die Menge Wasserstoff pro Stunde eingeführt. Es bezeichnen in Tabelle 6 die:

Kolonne 1 Nummer des Versuches,
„ 2 die angewandte Temperatur im Ofen,
„ 3 den Überdruck im Zersetzer,
„ 4 die Zeitdauer der Destillation,
„ 5 die zugeführten Ölmenge in Gramm pro Stunde,
„ 6 die Menge Wasserstoff in Liter-Std.
„ 7 die Strömungsgeschwindigkeit g,
„ 8 die gesamte angewandte Ölmenge
„ 9–14 die erhaltenen Produkte in gr, davon:
„ 11 die gesamte Gasausbeute,
„ 12 die abzuziehende zugeführte H_2-Menge
„ 13 die resultierende Reingasmenge,
„ 15–17 die erhaltenen Produkte in Prozent wie bei Tabelle 1 (das Gas als Reingas berechnet),
„ 18 die Volumprozente Benzin im Destillat,
„ 19 die Benzinmenge in Prozenten der ges. Produkte.

Zu der in Kolonne 7 angeführten Strömungsgeschwindigkeit g gelangte man auf Grund der weiter unten angeführten Berechnungen.

Die entstandene Gasmenge wurde zunächst als Gesamtgas aufgeführt. Das Reingas wurde durch Abzug des zugeführten Wasserstoffs erhalten. Die Berechnung der entstehenden Produkte erfolgte stets unter Abzug der während des Versuches zugeführten Wasserstoffmenge, wobei angenommen wurde, daß innerhalb der Fehlergrenzen die eintretende und austretende Wasserstoffmenge gleich seien.

Versucht man die in der Tabelle 6 angeführten Ausbeutewerte nach der Größe g zu ordnen, derart, daß man bei der Berechnung der Größe g die gleichzeitig mit dem Öl zugeführte Wasserstoffmenge vernachlässigt, so erhält man Punkte, die sich nicht kurvenmäßig anordnen lassen.

Überlegt man sich die Vorgänge im Zersetzer beim Durchleiten des Öl- und Wasserstoffgemisches, so kommt man ohne weiteres zu dem Schluß, daß der Wasserstoff das Verweilen des Öldampfes im Zersetzer und damit die Einwirkungsdauer der Temperatur in dem Maße abkürzt als das Verhältnis von H_2 zu Öldampf im Rohr wächst. Dieses Verhältnis läßt sich leicht berechnen, wenn die Menge Öl in Gramm bekannt ist, die in der Zeiteinheit durch die Apparatur geht und das mittlere Mole-

Tabelle

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
No.	Temp.	Atm.	Zeit in Stdn.	Öl g/Std.	H_2 1/St.	g	Ges. Ölmenge -Gas	Erhatene Produkte in g			
								Dest.	Absorption	Gas total	zugeführtes Gas
20	600	0	1	139,1	22	5,26	139,1	93,2	1,0	25,4	2,0
21	„	0	$6^{30'}$	28,4	5,5	1,22	183,1	87,0	—	70,4	3,3
22	„	0	$1^{30'}$	204,2	33	7,85	306,3	264,0	1,0	19,8	4,5
28	„	0	$5^{45'}$	20,3	22	3,50	116,2	62,4	0,5	49,3	11,5
29	„	0	4	35,5	22	3,80	221,9	162,5	1,5	41,8	8,0
32	„	10	1	272,8	22	0,64	272,8	101,5	0,5	132,5	2,0
33	„	5	1	207.2	35	1,27	207,2	92,5	1,0	83,7	3,0
23	700	0	1	172,5	33	7,39	172,5	11,0	4,5	40,5	3,0
24	„	0	$1^{30'}$	134,0	22	5,15	201,1	100,0	4,5	74,3	3,0
25	„	0	$5^{15'}$	30,8	5,5	1,26	161,8	33,0	4,5	89,9	2,6
31	„	10	1	215,3	22	0,58	215,3	38,5	2,5	126,0	2,0
34	„	5	1	196,0	33,0	1,24	196,0	49,9	3,0	107,0	3,0
26	500	0	2^{15}	44,8	11	2,22	101,3	32,5	1,0	7,1	2,3

Tabelle

No.	Temp.	Atm.	Öl g/Std.	H_2 1/St.	g	Normaldestillation						
						—110	110 120	120 140	140 160	160 180	180 200	Ges.-Benzin
20	600	0	139,1	22	5,26	0,5	1,4		3,5	8,0	12,8	26,2
21	„	0	28,4	5,5	1,22			50,0				50,0
22	„	0	204,2	33	7,85	1,3	0,9	1,7	2,6	6,2	11,8	24,5
28	„	0	20,3	22	3,50	4,7	1,7	3,7	6,0	10,5	11,7	38,3
29	„	0	55,5	22	3,88		3,2	2,0	3,7	7,5	13,0	29,4
32	„	10	272,8	22	0,64	42,8		10,4			11,0	64,2
33	„	5	207,2	33	1,27	18,2	3,2	6,7	8,5	7,6	8,0	53,2
23	700	0	172,5	33	7,39	6,8	2,4	5,2	7,6	9,9	14,0	46,0
24	„	0	134,0	22	5,15	9,3	3,3	5,5	8,0	10,3	11,7	49,1
25	„	0	30,8	5,5	1,26	16,4		30,0			28,6	75,0
31	„	10	215,3	22	0,58	54,0	—	25,5			5,7	85,2
34	„	5	196,0	33	1,24	15,8	7,0	9,2	12,0	13,2	15,4	72,6
26	500	0	44,8	11	2,22	1,1	0,6	2,1	2,2	6,4	12,0	24,4

6.

13	14	15	16	17	18	19
Erhaltene Produkte in %						
Gas-absolut	Koks	Dest.	Koks	Gas absolut	Benzin in % im Dest.	Benzin in % in den ges. Prod.
23,4	21,5	67,6	15,6	16,8	26,2	18,6
67,1	29,0	47,5	15,8	36,7	50,0	23,8
15,3	26,0	86,5	8,5	5,0	24,5	21,5
37,8	16,5	54,1	12,8	33,1	38,3	21,3
33,6	24,1	74,0	10,7	16,3	29,4	22,4
130,5	40,3	37,5	14,8	47,6	64,2	24,3
30,7	33,0	45,1	15,9	39,0	53,2	24,5
37,5	19,5	66,5	12,1	21,4	46,0	33,2
71,1	25,5	51,8	12,8	33,4	49,1	27,8
87,3	37,0	23,0	23,0	54,0	75,0	20,1
124,0	50,3	19,0	24,2	56,8	85,2	17,3
104,0	40,9	26,2	20,9	52,9	72,6	20,5
4,8	13,0	82,5	12,8	4,7	24,4	21,0

7.

des erh. Destillats					d	n_D	Karbüre in %	
200 220	220 240	240 260	260 280	280 300	des Destillats		im Destillat	im Benzin
19,0	17,4	23,3		–	0,824	1,4638	15,0	27,5
31,3		9,6	–	–	0,837	1,4752	40,5	41,0
22,9	20,4	14,6	9,8	5,9	0,826	1,4640	7,0	22,5
21,0	21,3	13,3	5,3	–	0,831	1,4710	21,0	30,0
15,2	20,5	13,6	8,8	5,3	0,827	1,4675	18,0	31,0
10,5	12,4		10,8		0,856	1,4902	59,0	54,5
12,1	16,4	8,2	2,9	3,8	0,841	1,4777	43,0	50,0
14,4	18,5	10,9	6,5	–	0,832	1,4738	31,0	43,0
16,8	14,0	10,9	3,9	4,2	0,840	1,4800	36,5	47,5
16,4		4,0	–	–	0,873	1,5055	73,0	–
–	–	–	–	–	0,902	1,4980	84,0	–
7,2	10,0	3,7	1,4	–	0,880	1,5124	77,5	83,0
21,9	21,3	15,6	11,7		0,825	1,4652	9,0	13,8

Tabelle

No.	Temp.	Atm.	g/St. Öl	H_2 1/St.	g	Sp. Gew. d. Dest.	Spez. Gewicht der Frakt.				
							—110	110 120	120 140	140 160	160 180
20	600	0	139,1	22	5,26	0,824		0,794			0,802
21	„	0	28,4	5,5	1,22	0,837	—	—	—	0,819	—
22	„	0	204,2	33	7,85	0,826		0,764			0,795
28	„	0	20,3	22	3,50	0,831	—	0,778		0,807	0,810
29	„	0	55,5	22	3,88	0,827	—	0,766		0,787	0,812
32	„	10	272,8	22	0,64	0,856	0,778	—	0,830	—	0,845
33	„	5	207,2	33	1,27	0,841	0,774	—	0,798	0,820	0.830
23	700	0	172,5	33	7,39	0,832	0,749	—	0,792	0,804	0,815
24	„	0	134,0	22	5,15	0,840	0,778	0,806		0,822	0,829
25	„	0	30,8	5,5	1,26	0,873	0,811	0,845		—	0,866
31	„	10	215,3	22	0,58	0,902	0,820	—	0,858	—	0,882
34	„	5	196,0	33	1,24	0,880	0,815	—	0,850	0,858	0,872
26	500	0	44,8	11	2,22	0,825		0,774			0,796

Tabelle

No.	Temp.	Atm.	g/St. Öl	Gas 1/St.	g	Brechungsindixes der Fraktionen			
						—110	110 120	120 140	140 160
20	600	0	139,1	22	5,20	1,4165	1,4309		1,4427
21	„	0	28,4	5,5	1,22	—	—	—	1,4632
22	„	0	204,2	33	7,85	1,4154	1,4250	1,4300	1,4377
28	„	0	20,3	22	3,50	1,4229	1,4401	1,4500	1,4588
29	„	0	55,5	22	3,85	1,4246		1,3777	1,4453
32	„	10	272,8	22	0,64	1,4688	—	1,4824	—
33	„	5	207,2	33	1,27	1,4404	1,4522	1,4610	1,4688
23	700	0	172,2	33	7,39	1,4281	1,4439	1,4518	1,4579
24	„	0	134,0	22	5,15	1,4343	1,4521	1,4615	1,4668
25	„	0	30,8	5,5	1,26	1,4693	—	1,4910	
31	„	10	205,3	22	0,58	1,4812	—	1,5018	—
34	„	5	196,0	33	1,24	1,4701	1,4814	1,4905	1,4960
26	500	0	44,8	11	2,22	1.4191	1,4280	1,4353	1,4393

8.

der Normaldestillation.

180 200	200 220	220 240	240 260	260 280	280 300
0,813	0,820	0,831	0,847		—
—	0,840		0,870	—	—
0,805	0,823	0,835	0,849	0,856	0,873
0,816	0,826	0,839	0,855	0,868	—
0,814	0,820	0,830	0,845	0,856	0,870
—	0,860	0,890		0,902	
0,838	0,846		0,875	0,890	—
0,825	0,834	0,847	0,865	0,877	—
0,834	0,849	0,858	0,880	0,906	
—	0,908		—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,885	—	0,912	0,920		—
0,804	0,815	0,826	0,840	0,855	—

9.

der Normaldestillation.

160 180	180 200	200 220	220 240	240 260	260 280	280 300
1,4500	1,4547	1,4581	1,4638	1,4750		—
—	—	1,4815		1,4995	—	—
1,4458	1,4486	1,4578	1,4648	1,4720	1,4773	1,4853
1,4605	1,4626	1,4669	1,4745	1,4838	1,4928	—
1,4552	1,4567	1,4607	1,4665	1,4845	1,4810	1,4901
1,4922		1,5008	1,5224		1,5402	
1,4714	1,4988	1,4828	1,4923	1,4984	1,5026	1,5210
1,4640	1,4671	1,4723	1,4788	1,4880	1,4988	—
1,4692	1,4724	1,4788	1,4870	1,4980	1,5072	1,5225
1,5015		1,5298	1,5529	—	—	—
1,5224		—	—	—	—	—
1,4993	1,5108	1,5310	1,5559	1,5582	1,5603	
1,4485	1,4520	1,4573	1,4636	1,4712	1,4813	1,4944

Tabelle 10.

No.	Temp.	Amt.	Öl g/St.	Gas 1/St.	g	d. L. Roh-gas	erh.	zug.	Diff.	Analyse % Olefine	
										Roh-gas	Rein-gas
20	600	0	139,1	22	5,20	0,500	39,5	22,0	17,8	–	–
21	„	0	28,4	5,5	1,22	0,610	89,9	35,3	94,0	(20,0)	35,2
22	„	0	204,2	33	7,85	0,223	67,3	49,5	17,8	3,15	11,9
28	„	0	20,3	22	5,60	0,886	133,9	127,0	6,9	7,6	–
29	„	0	35,5	22	3,85	0,275	118,0	89,0	30,0	7,9	31,1
32	„	10	272,8	22	0,84	0,630	211,0	22,0	189,0	31,2	34,8
33	„	5	207,2	33	1,27	0,413	201,0	53,0	166,0	26,6	32,0
23	700	0	172,2	33	7,39	0,428	73,9	33,0	39,9	24,3	44,5
24	„	0	134,0	22	5,13	0,632	90,9	33,0	87,9	26,1	4,1
25	„	0	30,8	5,5	1,26	0,715	97,5	25,0	68,0	22,1	31,4
31	„	10	205,3	22	0,53	0,785	160,1	22,0	138,1	17,4	20,2
34	„	5	196,0	33	1,54	0,490	213,0	35,0	185,0	21,5	25,4
26	500	0	44,8	11	2,22	0,200	27,3	21,7	2,6	4,85	51,0

kulargewicht des angewandten Öles, sowie die Menge Wasserstoff pro Zeiteinheit in Litern. Aus der Menge und dem Molekulargewicht des Öles läßt sich das Dampfvolumen naturgemäß ohne weiteres berechnen. Der Quotient aus diesem so berechneten Öldampfvolumen und dem Volumen des Wasserstoffs, die beide gleiche Temperatur haben und unter gleichem Druck stehen, ergibt die Konzentration des Öldampfes im Dampf-Gas-Gemisch im Zersetzer.

Es wurde nun die Philippide'sche Formel in diesem Falle einfach dadurch sinngemäß erweitert, daß man als neue Größe

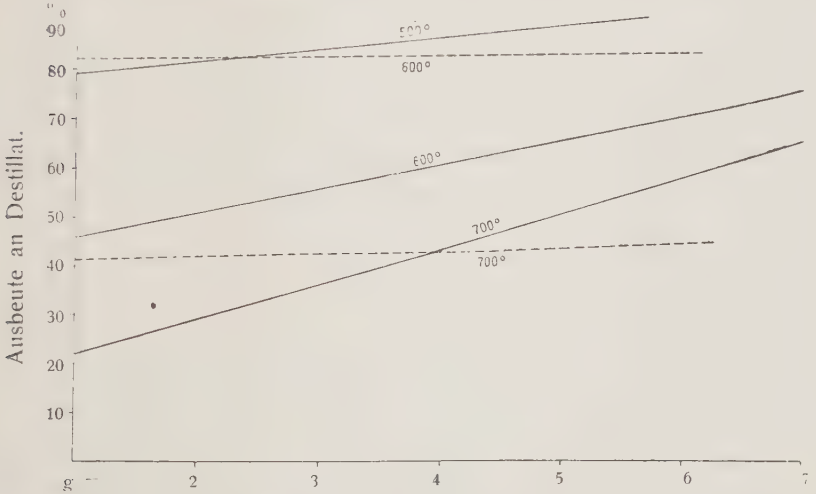
die Konzentration c einführte. Sie wird zweckmäßig definiert als der Quotient aus den Volumina des Öldampfes und des Gesamt-Dampf-Gasgemisches. Die Formel von Philippide nimmt jetzt folgende Form an:

$$g = \frac{M}{v \cdot p \cdot c} \cdot k$$

Hieraus ergibt sich, daß für eine Destillation ohne zugemischtes Fremdgas $c = 1$ wird und damit die ursprüngliche Formel

$$g = \frac{M}{v \cdot p} \cdot k$$

wieder herauskommt. Der andere Grenzwert wäre dann erreicht, wenn die Ölmenge im Verhältnis zum zugeführten Wasserstoff unendlich klein würde. Für diesen Fall würde $c = 0$ und damit $g = \infty$, d. h. die Strömungsgeschwindigkeit würde unendlich groß



Kurventafel 12.

——— = Versuch mit H_2. — — = Versuch ohne H_2.

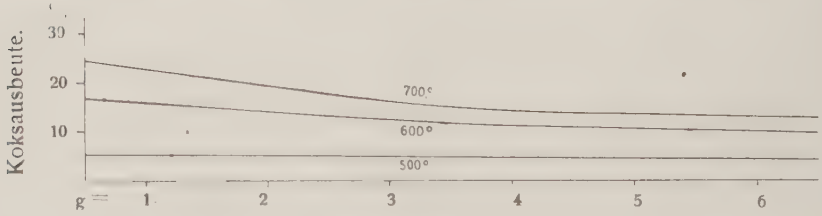
Diese unter Berücksichtigung der Konzentration gewonnene Größe g wurde den Tabellen und graphischen Darstellungen zugrunde gelegt. Die Werte für die Destillatausbeute bei den verschiedenen Temperaturen wurden in der Kurventafel 12 graphisch angeordnet.

Bei der Betrachtung der Kurventafel, wie der mit Wasserstoff gewonnenen Resultate überhaupt, muß man berücksichtigen,

daß die Werte sich mit denen ohne Wasserstoff nicht decken können, weil der Wasserstoff eine chemische Einwirkung bei den Zersetzungsreaktionen ausübt. Der stärkere Anstieg der Kurve dürfte auch wohl mit auf die vermehrte Abkühlung zurückzuführen sein, welche bei den Versuchen ohne Wasserstoff bei den dort verwendeten relativ niedrigen Geschwindigkeiten ihren Einfluß noch nicht so stark geltend machen konnte.

Wegen der großen Werte für g, die einzelne Versuche ergaben, wurde der Maßstab auf der Abszissenachse gegenüber den früheren Kurventafeln auf die Hälfte reduziert. Dies ist bei der Betrachtung der Kurventafeln und ihrem Vergleich mit den entsprechenden Kurven ohne Wasserstoff zu berücksichtigen. Es zeigt sich inbezug auf die Destillatausbeute ungefähr dasselbe Bild wie bei Destillationen ohne Wasserstoff. Betrachten wir zunächst den Einfluß des Wasserstoffs auf die quantitative Zusammensetzung der entstehenden Zersetzungsprodukte.

Die Destillatausbeute ist bei einer Strömungsgeschwindigkeit von g = 1 nur etwa halb so groß wie ohne Wasserstoffzufuhr. Bei g = 4 erreicht die Destillatmenge bei 700° bereits den Wert der gewöhnlichen Destillation, d. h. für das vorliegende Ausgangsmaterial ca. 42 %, während dieser Schnittpunkt für 600° erst bei



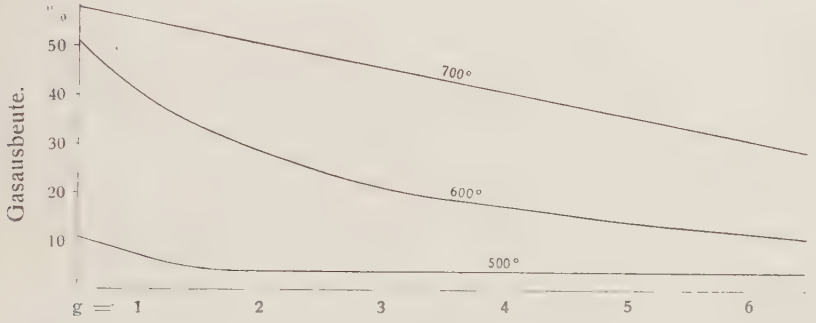
Kurventafel 13.

etwa g = 8 liegt (85 %). Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit bezw. der Verdünnung durch Wassertoff ist wesentlich größer als bei gewöhnlicher Destillation, die Kurven zeigen durchweg einen viel stärkeren Anstieg.

Die Koksausbeuten Kurventafel 13 bleiben bei Destillationen in Wasserstoffatmosphäre niedriger und viel konstanter.

Der Kurventafel 14, welche die Gasausbeute darstellt, wurden die Werte für Reingas zugrunde gelegt, welche durch Abzug der zugeführten Wasserstoffmenge von der Gesamtausbeute gewonnen

wurden. Der geradelinige Verlauf der Kurve für die Gasausbeute bei 700° findet sich auch bei Destillationen in Wasserstoffatm. wieder, jedoch ist in diesem Falle die Kurve zur Abszisse geneigt. Die Gasmenge liegt ursprünglich höher als bei Versuchen ohne Wasserstoff, erreicht den alten Wert wiederum bei g = 4, um dann stetig zu sinken. Bei 600° erhält man dasselbe Bild wie ohne Wasserstoff, nur hält der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit länger an, was sich aus dem flacheren Verlauf der Kurve zeigt. Bei g = 8 wird der normale Wert wieder erreicht. Die Gasausbeute bei 500° liegt nur wenig höher als bei Destillationen ohne Wasserstoff.



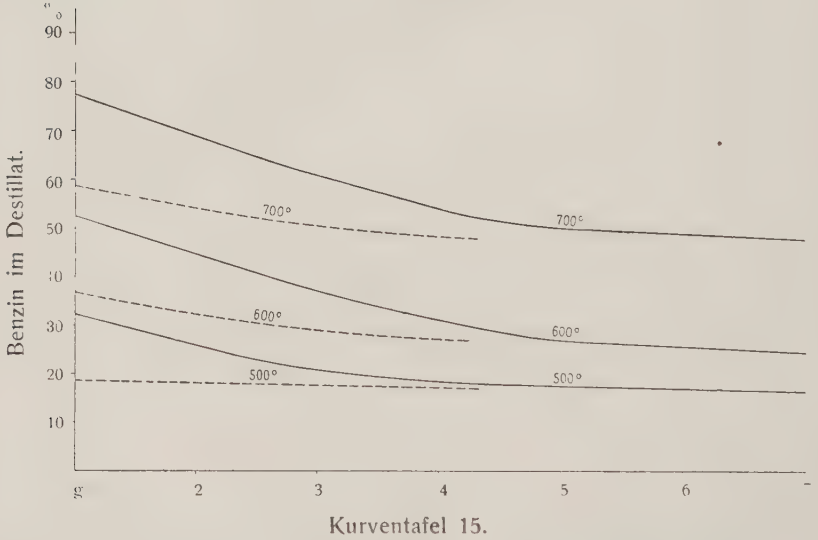
Kurventafel 14.

Besonders wertvoll ist die gute Übereinstimmung der Resultate der Versuchspaare 21 und 33 sowie 25 und 34, welche bei verschiedenen Arbeitsdrucken gewonnen sind und gleiche Strömungsgeschwindigkeit aufweisen.

Hempel beobachtete bei seinen Untersuchungen eine Zunahme des aus dem Öle selbst unter dem Einfluß des Wasserstoffs gebildeten Gases. Seine Beobachtungen sind bei sehr großen Wasserstoffüberschüssen (ca. 1 Liter auf 1 gr) gemacht, entsprechend einer Konzentration von c = 0,035, wie sie bei vorliegender Untersuchungen nicht erreicht wurde. Hempel weist an der Hand des Wasserstoffgehalts im Gas nach, daß die Hauptreaktion des Wasserstoffs in seiner Anlagerung an die hochmolekularen Zersetzungsprodukte besteht. Auch er beobachtete eine Verminderung der Ausbeute an flüssigen Destillaten unter

dem Einfluß des Wasserstoffs, ebenso eine Abnahme der Koksmenge. Hempel variiert dann das Verhältnis von Wasserstoff zu Öl und erreicht dabei wieder eine Steigerung der Destillatausbeute. Die Gasausbeute nähert sich dann einem Grenzwert. Leider berücksichtigen seine Untersuchungen die Zusammensetzung des flüssigen Destillates nicht weiter.

Die Benzinmenge im Destillat (Kurventafel 15) ist bei der Destillation im Wasserstoff größer als bei der gleichen Strömungs-



Kurventafel 15.

——— = Versuche mit H_2. — – – – – = Versuche ohne H_2.

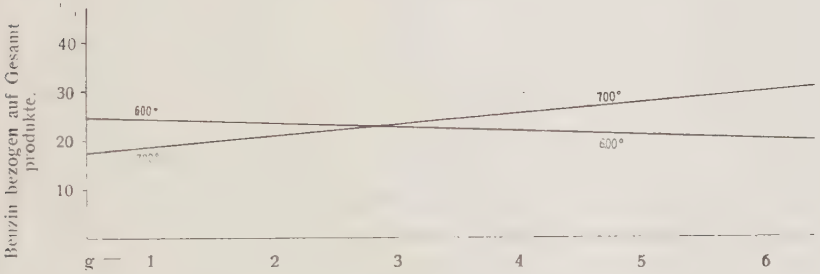
geschwindigkeit ohne Wasserstoff, und zwar gilt dies für alle untersuchten Temperaturen. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit tritt auch hierbei stärker hervor als bei Versuchen ohne Wasserstoff.

Ein von den Resultaten ohne Wasserstoff stark abweichendes Bild zeigt die Benzinausbeute, bezogen auf die gesamten Produkte, (Kurventafel 16.) Eigentümlicherweise steigt die Benzinmenge bei 700° mit der Strömungsgeschwindigkeit an, während sie bei 600° etwa in gleichem Maße fällt. Die ohne Wasserstoff beobachteten Maxima konnten innerhalb der angewandten Strömungsgeschwindigkeiten nicht wieder gefunden werden. Die ausge-

zeichnete Lage der Punkte auf dieser Kurventafel zeigt deutlich die Richtigkeit der erweiterten Ubbelohde und Philippide'schen Formel.

Eine Betrachtung der durch die Normaldestillation gelieferten Werte für die qualitative Zusammensetzung zeigt nichts besonderes. Wendet man die oben angegebene Darstellung des Siedeverlaufes bei der Normaldestillation an, so findet man analoge Werte. Eine Anordnung der spezifischen Gewichte und Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen zeigt die gleichen Gesetzmäßigkeiten.

Bei der Untersuchung der Ergebnisse inbezug auf das entstandene Gas wurde alles auf Reingas berechnet d. h. die zuge-



Kurventafel 16.

führte Menge Wasserstoff wurde unter Vernachlässigung der in Reaktion getretenen Wasserstoffmenge, für die sich eine Größe nicht finden läßt in gleicher Menge wieder in Abzug gebracht. Da das Verhältnis, in dem der Wasserstoff angelagert wurde, nicht genau zu ermitteln ist, weil sich der mit den flüssigen Produkten in Reaktion getretene Wasserstoff der Gasanalyse entzieht, kann diese Berechnung nur ungefähre Bedeutung haben.

Die Gasdichte nimmt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit bei 600° stetig ab, während sie bei 700° einen großen Bereich hindurch konstant bleibt. Der Olefingehalt im Gas verhält sich ähnlich wie bei Versuchen ohne Wasserstoff. Bei 700° zeigt er einen kontinuierlichen Anstieg mit der Strömungsgeschwindigkeit, bei 600° ein langsames Fallen.

Besprechung der Ergebnisse.

Um den Einfluß des Wasserstoffs auf die Zersetzung bei den verschiedenen Temperaturen festlegen zu können, muß man naturgemäß zum Vergleich die Resultate heranziehen, die ohne

Wasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen erhalten wurden. Vergleicht man die Kurventafeln 12 – 16 mit denen ohne Wasserstoff, so erkennt man leicht den spezifischen Einfluß des Wasserstoffs auf die Zersetzung inbezug auf die Zusammensetzung der Produkte sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht.

Es war nun interessant, die Vergasungsergebnisse in der Form gegenüber zu stellen, welche den Einfluß einer Temperaturerhöhung am deutlichsten erkennen läßt (vergl. Kurventavel 11). Es zeigt sich das merkwürdige Bild, daß gerade im Gegensatz zu den Versuchen ohne Wasserstoff kein gemeinsames Minimum der Ausbeute an Destillat für alle Werte von g auftritt, sondern mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit die Ausbeutekurve immer flacher verläuft. Es darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, daß bei den angewandten hohen Strömungsgeschwindigkeiten Öldampf und Wasserstoff die beabsichtigte Temperatur nicht annehmen, und daß andererseits bei großen Wasserstoffpartialdrucken die Destillatmenge, wie oben erwähnt, wieder ansteigt. Das steile Ansteigen der Kurven unterhalb 500° zeigt, daß dort unter dem Einfluß des Wasserstoffs eine Zersetzung kaum noch auftritt.

Im allgemeinen konnten die Beobachtungen von Hempel bestätigt werden. Die erweiterte Gültigkeit der Ubbelohde und Philippide'schen Formel auch für Versuche in Wasserstoffatm., wie in Gegenwart eines Fremdgases überhaupt, erleichtert die Zusammenstellung der vorliegenden Beobachtungen.

Die Abhängigkeit von der Natur des Öles.

Ein Vergleich der Untersuchungen von Philippide mit der vorliegenden Arbeit ist wie schon Eingangs erwähnt ohne weiteres möglich, da die Resultate unter gleichen Bedingungen erhalten wurden. Eine Gegenüberstellung der bei 600° von Philippide mit Fullererde als Kontaktsubstanz erhaltenen Werte und der bei der vorliegenden Arbeit unter gleichen Umständen erzielten Resultate ergibt Aufschluß über das abweichende Verhalten verschiedener Ausgangsmaterialien, in diesem Falle von Ölen amerikanischen und rumänischen Ursprungs. Da im amerikanischen Öl die Paraffine den Hauptbestandteil ausmachen, während sich das angewandte rumänische Öl im wesentlichen aus Naphten-Kohlenwasserstoffen zusammensetzt, sind gerade zwei in ihrer Zusammensetzung sehr abweichende Ausgangs-

materialien gegenübergestellt. Die von Philippide angegebene Gesetzmäßigkeit konnte auch für das andere Ausgangsmaterial mit Sicherheit bestätigt werden. Der Verlauf der unter Zugrundelegung dieser Gesetzmäßigkeit gefundenen Kurven ist im wesentlichen der gleiche.

Legt man dem Vergleich die Werte für eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit zu Grunde, etwa g = 0,462, die dem Versuch 9 von Philippide[1]) entspricht, so ergibt sich:

für	rumän.	amerik. Öl
Destillatsausbeute	77,5 %	83,3 %
Benzin im Destillat	43,5 %	35,7 %
Karbüre im Destillat . . .	34,5 %	23,0 %
„ im Benzin	39,0 %	32,0 %
„ im Gas	18,2 %	31,8 %
Gasdichte	0,7550	0,7450

Es zeigt sich somit, daß das amerikanische Öl schwerer der Zersetzung unterliegt, als das rumänische Öl gleicher Siedegrenzen. Das erstere scheint mehr zur Abspaltung in den Endgliedern zu neigen, was der höhere Gehalt an Olefinen im Gas zeigt.

Auch Hempel zeigte, daß die Ausbeute an Gas bei der Vergasung ganz verschiedener Öle sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht annähernd dieselbe bleibt. Dies dürfte bei den von ihm angewandten hohen Temperaturen noch eher zutreffen, da mit steigender Temperatur sich die Vergasungsergebnisse einem Grenzwerte nähern (siehe Kurventafel 12). Der von Philippide beobachtete Olefingehalt im Gas von 31,8 % wird bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit bei rumänischem Öl erst bei 700° erreicht, was dem von Hempel für verschiedene Olgase bei 743° gefundenen Durchschnittswert von zirka 32 % nahekommt.

Der bei höheren Temperaturen festgelegte Grenzwert der Vergasung wird von Ölen verschiedener Herkunft mehr oder minder früh erreicht. Im Bezug auf die Destillatausbeute weisen die Öle verhältnismäßig große Unterschiede auf, so weichen die Destillatausbeuten von Hempel bei 745° bis um 20 % voneinander ab.

---

[1]) a. a. O. Dissertation.

Da bei seinen Versuchen eine nähere Untersuchung der flüssigen Destillate fehlt, läßt sich ein Vergleich der Ergebnisse nur auf die Gase ausdehnen.

Aus den Resultaten von Hempel, Philippide und der vorliegenden Arbeit ergibt sich eine ziemliche Unabhängigkeit der Zersetzung von der Natur des Ausgangsmaterials im Bezug auf die Menge und Zusammensetzung der Gase und ein genaues Zutreffen der Ubbelohde und Philippide'schen Gesetzmäßigkeiten auch für anderes Ausgangsmaterial. Die vorliegenden ringförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffe unterliegen stärker der Zersetzung als Paraffine gleicher Siedegrenzen, was im Gegensatz steht zu den Beobachtungen von Krämer und Spilker.[1])

Der Einfluß von Kontaktsubstanzen.

Philippide stellte im Anschluß an die Untersuchungen von Ubbelohde, Woronin und Philippide bereits vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von Kontaktsubstanzen an. Sie erstreckten sich auf Fullererde und Ton. Da das vorliegende Material bereits sehr umfangreich war, erschien es nicht notwendig, nochmals verschiedene Kontaktsubstanzen zum Vergleich heranzuziehen. Es wurde lediglich ein Versuch im Wasserstoffstrom ohne Kontaktsubstanz ausgeführt.

Bei der Berechnung dieses Versuches (27), der bei 700° angestellt wurde, wurde die erweiterte Philippide'sche Formel zu Grunde gelegt. Es ergab sich g = 4,90. Einen direkten Vergleich läßt am besten der Versuch 24 (g = 5,15) zu. Eine genaue Gegenüberstellung der beiden Versuche ergibt:

	Vers. 24. mit Katalysator	Vers. 27. ohne Katalysator
Destillatausbeute	51,8 %	82,5 %
Koksausbeute	12,8 %	8,7 %
Gasausbeute	35,1 %	8,8 %
spez. Gew. des Dest. . .	0,840	0,827
n_D „ „ . .	1,4800	1,4608
Benzin im Destillat . . .	49,1 %	29,0 %
„ i. d. ges. Prod. . .	25,4 %	23,9 %
Karbüre im Destillat . .	36,5 %	17,0 %
„ im Benzin . . .	47,5 %	26,5 %
Olefine im Gas	26,1 %	17,0 %

[1]) a. a. O.

Man sieht aus dieser Gegenüberstellung deutlich, daß ohne Kontaktsubstanzen die Zersetzung in weit geringerem Maße verläuft als unter dem Einflusse derselben. Bereits die oben erwähnten früheren Untersuchungen haben unzweifelhaft ergeben, daß den Kontaktsubstanzen eine größere Bedeutung zukommt als wenn sie als einfache Wärmeüberträger wirkten. Wäre dieses der Fall, so wäre z. B. der große Unterschied zwischen Ton und Fullererde nicht ohne weiteres zu erklären.

Zusammenfassung.

Es wurden zur Ergänzung früherer Untersuchungen pyrogene Zersetzungen von Mineralöl rumänischer Herkunft vorgenommen. Zur Anwendung kam ein rumänisches Leuchtöl von den Siedegrenzen 200 – 300°. Zersetzt wurde sowohl bei Atmosphärendruck als auch unter Überdrucken bis 30 Atmosphären. Das Öl wurde dem Zersetzer kontinuierlich zugeführt und die entstehenden Produkte ebenso entfernt. Es wurde mit und ohne Beimischung von Fremdgasen (Blaugas und Wasserstoff) gearbeitet. Die erhaltenen Produkte wurden sowohl quantitativ wie qualitativ untersucht.

Es zeigte sich, daß die in einer früheren Arbeit von Ubbelohde und Philippide für Zersetzungen bei 600° gefundenen Gesetzmäßigkeiten, — kein spezifischer Einfluß des Überdrucks auf die Reaktion – sowohl für ein anderes Ausgangsmaterial als auch für höhere und niedere Temperaturen ihre Gültigkeit behalten. Es gelang, die Gesetzmäßigkeiten auch auf Versuche in Fremdgasatmosphäre zu übertragen durch einfache Einführung des Konzentrationswertes, d. h. eines Ausdruckes für den Partialdruck des Öldampfes im Dampf-Gasgemisch. Auch in Fremdgasatmosphäre übt der Überdruck, unter dem die Zersetzung verläuft, keinen spezifischen Einfluß auf die Reaktion aus. Die Untersuchungen über die Anlagerungsbedingungen des Wasserstoffs bestätigten im wesentlichen frühere Untersuchungen.

Es zeigte sich, daß Naphtenkohlenwasserstoffe (im rum. Öl) leichter der Zersetzung zugänglich sind als Paraffine amerikanischen Öles, welches bei früheren Arbeiten verwendet wurde. Der spezifische Einfluß von Fullererde als Katalysator auf die Zersetzung trat auch in Wasserstoffatmosphäre auf.